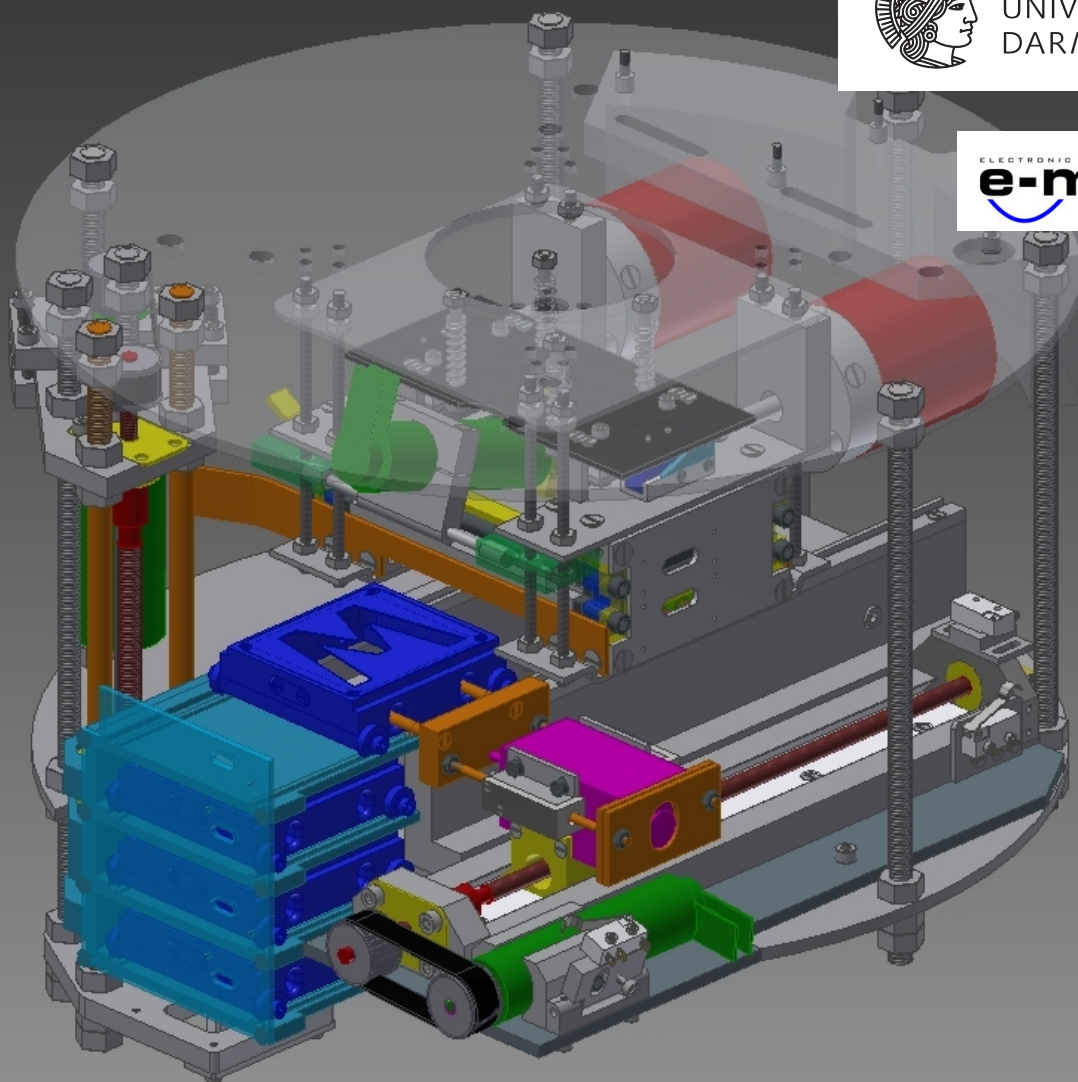


Organische Halbleiterbauteile auf Fasersubstraten

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl. Ing. Tobias Könyves-Toth aus Seeheim-Jugenheim
März 2016 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Organische Halbleiterbauteile auf Fasersubstraten

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr. Ing.)

genehmigte Dissertation von Dipl. Ing. Tobias Könyves-Toth aus Seeheim-Jugenheim

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 21. April 2015

Tag der Prüfung: 24. Juni 2015

Darmstadt 2015 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-49315

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4931>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

„Manufacturing is more than just putting parts together.
It's coming up with ideas, testing principles and perfecting the engineering, as well as final assembly.“

– *James Dyson, British Inventor (*1947)*

Kurzbeschreibung

Die Realisierung organischer elektronischer Bauteile auf Fasern bietet eine Vielzahl von neuen Anwendungen im Bereich der Smart Textiles. Während mit einem direkten Transfer des Produktionsprozesses von flachen zu faserförmigen Bauteilstrukturen durchaus funktionierende Bauteile hergestellt werden können, ist die Anwendung auf Fasern eine Herausforderung, die über die relativ einfache Änderung in der Geometrie hinausgeht. Auch wenn die Methoden und Prozesse für die Materialbeschichtung und Strukturierung auf Fasersubstraten angepasst werden, sind viele der resultierenden Bauteile nicht funktionsfähig oder zeigen eine deutlich reduzierte Effizienz und Lebensdauer.

Diese Arbeit präsentiert nötige Änderungen im Produktionsprozess und Anpassungen in der Bauteilstruktur, um den Anforderungen von faserförmigen Substraten zu genügen. Der Produktionsprozess für zylindrische Substrate wurde basierend auf bekannten Prozessen für die Herstellung von flachen Bauteilen entwickelt. Das Hauptanliegen war dabei eine zuverlässig reproduzierbare Prozessführung. Dieses Anliegen wurde durch die erfolgreiche Entwicklung und Realisierung eines einzigartigen Verdampfersystems erreicht, das in dieser Arbeit vorgestellt wird. Zusätzlich wurden bekannte flache Strukturen von ausgewählten organischen Elektronikbauteilen für einen Transfer auf die zylindrische Fasergeometrie angepasst. Besonders die Struktur und Zusammensetzung der metallischen Kontakte wurden entsprechend den Anforderungen des neuen Verdampfersystems modifiziert. Die neue Struktur mit einer Gold-Anode und einer mehrschichtigen semi-transparenten Kathode wurde in flacher Geometrie getestet und mit den Standardbauteilen verglichen.

Mit Fokus auf die Herstellung flexibler faserförmiger Bauteile wurden während der Untersuchung des Prozesses Probleme bei der Prozessführung identifiziert: Die Schichtbildung des aufgedampften Materials im Vakuum kann auf zylindrischen Oberflächen die Funktionalität der resultierenden Bauteile beeinträchtigen. Zusätzlich bedingt die Geometrie der Fasersubstrate in der Regel eine raue und beschädigte Faseroberfläche, die ebenfalls die Bauteileffizienz deutlich reduziert.

In dieser Arbeit wird ein Ansatz vorgestellt, der entscheidende zusätzliche Prozessparameter identifiziert. Mit dem angepassten Herstellungsprozess können homogene Schichten auf faserförmigen Substraten erreicht werden. Zusätzlich demonstriert diese Arbeit eine thermische Behandlung um die Oberflächenrauheit von Fasern zu reduzieren. Diese Methode erlaubt die Herstellung von relativ flexiblen OLEDs mit zylindrischer Lichtemission. Die Realisierung dieser funktionalen flexiblen OLEDs auf Fasersubstraten zeigt die Effektivität der vorgestellten Prozessanpassungen.

Abstract

Realizing organic electronic devices on fibers offers a variety of new applications in the area of smart textiles. While a direct transition of the production process from flat to fiber shaped device structures can yield functional devices, applying it to fibers is challenging in spite of the relatively simple transition in geometry. Even if the methods and processes to apply the required material structures are adapted to the cylindrical shape of fiber substrates, the resulting devices are mostly not functional or only with severe reduction in performance and life time.

This work presents the necessary adaptation of the production process and the customization of the device structure to meet the requirements of fiber shaped substrates.

The production process for cylindrical devices was developed based on the established processes for flat devices. The main objective was a reliable and repeatable process. This was achieved by the successful development and realization of a unique evaporation system presented in this work.

In addition, the known flat structure of selected organic electronic devices was adjusted for a transfer to cylindrical geometry. Especially the structure and composition of the metallic contacts was modified to be processable in the new system. The new structure using a gold anode and a layered semi-transparent cathode was tested in flat geometry and compared to the standard devices.

Focusing on the realization of flexible fiber shaped devices, process related challenges have been identified: the layer formation of the evaporated material on cylindrical surfaces can prevent functionality of the built devices. Additionally, the substrate's geometry usually results in rough and damaged fiber surfaces that also severely affect the device's performance.

This work presents an approach to achieve homogenous layers; new parameters unique to the production process on fiber shaped substrates were identified. Furthermore, this work demonstrates a thermal treatment to reduce the surface roughness of fibers. Using this treatment allows for the fabrication of rather flexible OLEDs with cylindrical emission characteristics. The realization of functional semi-flexible OLEDs on fiber substrates shows the effectiveness of the proposed process tuning.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung zur Faserbeschichtung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Der organische Halbleiter	3
2.1.1	Ladungstransport in organischen Halbleitern	5
2.1.2	Ladungsträgerinjektion	6
2.2	Die verwendeten Halbleiterbauteile	9
2.2.1	Die organische Leuchtdiode	9
2.2.2	Der organische Kondensator	12
2.2.3	Der organische Feldeffekttransistor	14
2.3	Mechanisches Verhalten von Polymeren um den Glasübergang	15
3	Experimentelle Grundlagen	17
3.1	Verwendete Materialien	17
3.1.1	Organische Halbleiter	17
3.1.2	Metalle und Kontaktmaterialien	18
3.1.3	Organische Dielektrika	19
3.2	Substratbehandlung	20
3.2.1	Reinigung	20
3.2.2	Oberflächenglättung	21
3.2.3	Faserfixierung für die Rotationsbeschichtung	21
3.3	Beschichtungsverfahren	22
3.3.1	Dip- und Spincoating aus der Lösung	22
3.3.2	Aufdampfen von Metallen und organischen Halbleitern	23
3.3.3	Chemische Gasphasenabscheidung von Parylen C	24
3.4	Bauteilcharakterisierung	25
3.4.1	Messung der Schicht- und Oberflächenqualität	25
3.4.2	Thermische Charakterisierung der Polymere	26
3.4.3	Elektrische Charakterisierung der Bauteile	26
3.4.4	Optische Charakterisierung	26

4	Planung und Bau der Faserbeschichtungsanlage	28
4.1	Anforderungen	28
4.1.1	Handhabung der Fasersubstrate	28
4.1.2	Einschränkungen durch das Beschichtungsverfahren	29
4.1.3	Abschirmung von Umgebungseinflüssen	30
4.2	Zeichnungen und Umsetzung	31
4.2.1	Ausgangspunkt: Vakuumkammer HHV-Auto306	31
4.2.2	Faserhalterung und Rotation	32
4.2.3	Faserfixierung	34
4.2.4	Aufnahme für Faserhalter und Rotationsantrieb	35
4.2.5	Vakuumschleuse und Shuttlesystem	37
4.2.6	Maskensystem	39
4.2.7	Erweiterung des Quellentellers um vier Verdampferquellen	41
4.2.8	Ansteuerung aller elektronischen Komponenten	43
4.2.9	Zusammenfassung: Das fertige System	45
5	Realisierung faserbasierter organischer Halbleiterbauteile	48
5.1	Die Suche nach verwendbaren Substraten	48
5.1.1	Metallisierte Textilfasern	50
5.1.2	Glasfasern	52
5.1.3	Polymerfasern	56
5.1.4	Polymerummantelte Glasfasern	60
5.1.5	Zusammenfassung: Verwendbare Fasersubstrate	64
5.2	Faser-Kondensatoren und Vorarbeiten für Transistoren	65
5.2.1	Der Kondensator auf einer Faser	65
5.2.2	Versuche zur Strukturierung eines Transistorkanals	69
5.2.3	Zusammenfassung: Faser-Kondensatoren und Vorarbeiten für Transistoren	73
5.3	Ableitung des Schichtaufbaus faserförmiger OLEDs	74
5.3.1	Anode und semitransparente Kathode	75
5.3.2	Vergleich mit Strukturen auf flachen Substraten	76
5.3.3	Zusammenfassung: Ableitung der faserförmigen OLED-Struktur	81
5.4	Verkapselung von OLEDs mit Parylen C	82
5.4.1	Überprüfung des Prozesses	83
5.4.2	Kontaktierung von Metallschichten unter Parylen C	86
5.4.3	Zusammenfassung: Verkapselung mit Parylen C	87
5.5	Faser-OLEDs	89
5.5.1	Die ersten Faser-OLEDs mit Superyellow	89

5.5.2	Erste Versuche mit Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen:	
	Anpassung der Prozessparameter für die Elektroden-schichten	94
5.5.3	Realisierung funktionsfähiger Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen	98
5.5.4	Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen auf flexiblen Fasern	102
5.5.5	Zusammenfassung: Faser-OLEDs	104
6	Zusammenfassung	105
	Quellen- und Literaturverzeichnis	107
	Anhang	115
	Danksagung	117
	Lebenslauf	118
	Veröffentlichungen	119
	Eidesstattliche Erklärung	120

1 Einleitung zur Faserbeschichtung

Das Mitführen digitaler Medien wurde nach der Einführung von Desktop-PCs erstmals durch mobile Laptops ermöglicht und ist spätestens seit dem Aufkommen von Tablets und Smartphones selbstverständlich. Dieser Trend wird durch die aktuelle Markteinführung von Daten-Brillen und Smartwatches fortgesetzt. Aber was wäre, wenn man etwas Vergleichbares direkt in Kleidung integriert am Körper tragen könnte?

Wie so etwas ermöglicht werden kann, wird derzeit intensiv von Entwicklern intelligenter Textilien untersucht, um Kleidungsstücke mit elektronischer Funktionalität auszustatten. Dies beinhaltet zum Beispiel das Schalten von textilen Displays oder einer flexiblen Beleuchtung, aber auch die Integration klassischer Elektronikbauteile in Kleidungsstücke [1]. Um dieses Ziel auch industriell umzusetzen, ist eine einfache Produktion und Integration von Halbleiterbauteilen in Textilien ein aktueller Forschungsschwerpunkt.

Zwei unterschiedliche Ansätze werden hierbei verfolgt: Zum einen die Integration klassischer, anorganischer Elektronikbauteile in Stoffe [1] und zum anderen die Entwicklung neuer faserbasierter Bauteilstrukturen, die direkt in textile Gewebe eingewebt werden können [2]. Trotz eines sehr guten Verständnisses ihres elektrischen Verhaltens und einer guten Performance haben anorganische Bauteile den Nachteil, dass sie hart und steif sind. Sie lassen sich damit schlecht in Textilien integrieren, ohne deren weiche und flexible Charakteristik zu beeinträchtigen. Daher wird versucht, neue Bauteilstrukturen zu entwickeln, die den gewünschten textilen Charakter nicht verändern, aber gleichzeitig eine wirtschaftliche Produktion ermöglichen [1, 2]. Vor diesem Hintergrund bieten Bauteile der organischen Elektronik aufgrund ihrer dünnen Schichtstruktur (etwa 100 nm Schichtdicke) und ihrer Flexibilität eine interessante Alternative.

Die meisten Textilien sind aus Fäden gewebt oder gestrickt. Daher ist eine mögliche Herangehensweise in dem direkten Aufbau von organischen Halbleiterbauteilen auf den Gewebefasern zu sehen. Zu dieser Thematik existieren Veröffentlichungen von faserbasierten organischen Leuchtdioden (OLEDs von engl. *Organic Light Emitting Diodes*) [2–4] über organische Feldeffekttransistoren (OFETs) [5–10] bis hin zu organischen Solarzellen [11–15]. Solche faserbasierten Bauteile könnten prinzipiell direkt in Stoffe eingewoben und gleichzeitig durch quer liegende leitfähige Fäden kontaktiert werden, wodurch eine potentiell günstige Produktion von textilbasierter Elektronik ermöglicht würde [16–18]. Aufgrund der in der Regel statistischen Verdrehung der Faser im Textil, müssen die Kontaktflächen hierfür den kompletten Faserumfang von 360° umfassen. Da zum Beispiel OLEDs oder Sensoren zusätzlich eine gerichtete Wirkung nach außen (Lichtemission) oder innen (z. B. direkter Körperkontakt) haben sollen, müssen auch die aktiven Halbleiterbauteile den gesamten Faserumfang umspannen. Dies trifft jedoch nur für wenige Bauteile in den derzeit veröffentlichten Arbeiten zu [2–4, 11–13].

Im Rahmen des Forschungsprojekts *TexoLED* des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) waren vom *Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung* (IAP) erste polymerbasierte OLEDs auf Fasern realisiert worden [19]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte im Folgeprojekt *LUMOLED* die Fertigung faserbasierter OLEDs mit kleinen Molekülen vom Fachgebiet *Elektronische Materialeigenschaften* des Fachgebiets *Material- und Geowissenschaften* der TU Darmstadt realisiert werden. Die Ergebnisse und Erkenntnisse dieses Teilprojekts sind die Grundlage der vorliegenden Doktorarbeit. Als Projektpartner arbeitete das IAP u. a. an der Weiterentwicklung der polymerbasierten Faser-OLEDs. Die weiteren Projektpartner waren das *Textilforschungsinstitut Thüringen-Vogtland e.V.* (TITV) und das *Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V.* (STFI) sowie das *Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration* (IZM).

Seit einer Veröffentlichung von *O'Connor et al.* aus dem Jahre 2007, in der gezeigt wurde, dass die Fertigung einer faserbasierten OLED mit kleinen Molekülen möglich ist [3], wurden jedoch keine neuen Entwicklungen im Bereich von niedermolekularen OLEDs auf Fasersubstraten veröffentlicht. Dies wirft die Frage auf, was den weiteren Fortschritt bei faserbasierten Bauteilen aus kleinen Molekülen behindert. Die vorliegende Arbeit setzt an diesem Punkt an. Im Zentrum der Arbeit steht die Entwicklung einer automatischen Vakuum-Rotationsbeschichtungsanlage für Fasern, in der alle Prozessschritte beginnend mit einem gereinigten Substrat bis hin zum fertigen Bauteil automatisch und reproduzierbar ausgeführt werden. Mit dieser Anlage sollte ein Überblick über die Herausforderungen bei der Herstellung faserbasierter Bauteile gewonnen werden. Bezüglich der organischen Halbleiterbauteile stand zunächst die grundsätzliche Fertigung funktionsfähiger Bauteile im Vordergrund, die den kompletten Faserumfang von 360° nutzen und, wenn möglich, anschließend optimiert werden sollen.

Neben dem Design und der Fertigung der Anlage wurde eine geeignete Handhabung der Faser-substrate erarbeitet und verschiedene Fasertypen auf ihre Eignung als OLED-Substrat untersucht. Weiterhin wurde anhand von Faserkondensatoren und durch Tests der Strukturierung von Kontakten die Herstellung von Faser-OFETs vorbereitet. Die Ergebnisse der Substratuntersuchungen und der Faserkondensatoren identifizierten die Oberflächengüte der Fasern als kritischen Parameter. Deshalb bezogen sich alle weiteren Untersuchungen auf die Fertigung von OLEDs, da diese die höchste Anforderung an die Oberfläche der Substrate haben.

Entsprechend den Einschränkungen durch die Fasergeometrie und den in der Beschichtungsanlage verfügbaren Materialien wurde die Schichtstruktur für Faser-OLEDs aus der Struktur flacher Bauteile abgeleitet. Um die Integration in Textilien vorzubereiten, wurde zudem die flexible Verkapselung von OLEDs mit einem quervernetzten Polymer getestet. Mit den Ergebnissen aller Vorarbeiten wurde schließlich die Realisierung funktionsfähiger Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen angestrebt.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit erläutert. Kapitel 2.1 skizziert organische Halbleiter und ihren Ladungstransport und bildet die Grundlage für das Verständnis des physikalischen Verhaltens der im folgenden Kapitel 2.2.1 beschriebenen Halbleiterbauteile. Um das mechanische Verhalten der polymeren Fasersubstrate bei unterschiedlichen Temperaturen nachzuvollziehen, wird schließlich in Kapitel 2.3 der Glasübergang in Polymeren beschrieben.

2.1 Der organische Halbleiter

Halbleiter sind Materialien, die elektrisch sowohl leitende als auch isolierende Eigenschaften zeigen können. Klassische anorganische Halbleiter werden in der Regel durch das Bändermodell beschrieben, bei dem sich die elektronischen Bänder durch die Überlagerung aller elektronischen Zustände im Festkörper bilden [20, 21]. Sie bestehen immer noch aus vielen einzelnen Zuständen, die aber über einen Energiebereich quasi-kontinuierlich verteilt sind und daher als ein kontinuierliches Band beschrieben werden können. Im Gegensatz zu Metallen besitzen Halbleiter im Grundzustand und bei $T = 0\text{ K}$ nur vollständig gefüllte und komplett unbesetzte Bänder. Hierbei wird das energetisch höchste besetzte Band als Valenzband und das nächst höhere unbesetzte Band als Leitungsband bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsbandkante ist die Größe der Bandlücke E_g . Sie ist ein charakteristischer Wert für Halbleitermaterialien. Die linke Seite der Abbildung 2.1 zeigt schematisch die beschriebene Bandstruktur. Da sowohl vollständig gefüllte als auch leere Bänder nicht zum Ladungstransport beitragen, wirkt der Halbleiter isolierend [20]. Durch Anregung von Elektronen über die Bandlücke kann der Halbleiter leitfähig werden. Die hierbei benötigte Energie $E > E_g$ kann thermisch oder optisch eingebracht werden. Eine weitere Möglichkeit, eine Leitfähigkeit zu induzieren, ist die Injektion von Überschussladungsträgern über äußere Kontakte.

Die in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter gehören alle zur Gruppe der organischen Halbleiter (OHL). Der Zusatz „organisch“ beschreibt, dass diese Materialien hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen bestehen und damit der organischen Chemie zugeordnet werden. Gleichzeitig unterscheidet sich ihre physikalische Beschreibung von jener klassischer Halbleiter, da hier das Bändermodell nicht angewendet werden kann [22]. Die Grundlage für halbleitende Eigenschaften in organischen Molekülen ist ein delokalisiertes π -System, welches sich durch den Überlapp benachbarter p_z -Orbitale bildet. Die Elektronen im System sind dabei über alle beteiligten Atome delokalisiert [22, 23]. Die schematische Darstellung eines delokalisierten π -Systems ist in der Mitte von Abbildung 2.1 am Beispiel von Benzol gezeigt. Der höchste besetzte Zustand

wird dabei als HOMO (engl.: Highest Occupied Molecular Orbital) bezeichnet und kann mit der Valenzband-Oberkante klassischer Halbleiter verglichen werden. Analog wird der niedrigste unbesetzte Zustand als LUMO (engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) bezeichnet und ist mit der Leitungsband-Unterkante vergleichbar. Die Bandlücke ergibt sich demnach als $E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ und ist direkt abhängig von der Aufspaltung der p_z -Zustände im π -System [22]. Die rechte Seite von Abbildung 2.1 zeigt die Aufspaltung der Zustände am Beispiel des Benzols mit dem resultierenden Energiediagramm.

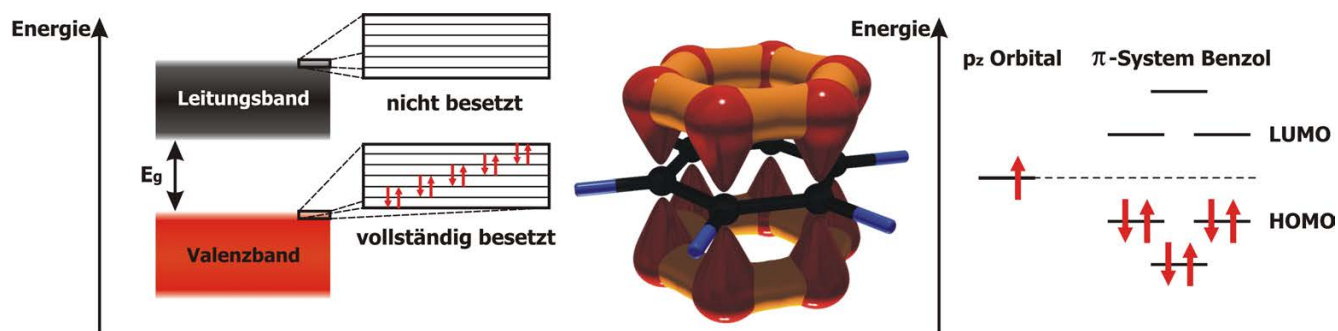


Abbildung 2.1: Links: Bandstruktur eines klassischen Halbleiters im Grundzustand mit besetztem Valenzband und unbesetztem Leitungsband. Mitte: Schematische Darstellung der p_z Orbitale (rot) und des delokalisierten π -Systems (orange) eines Benzol-Moleküls. Rechts: Resultierendes Energieschema nach Aufspaltung der elektronischen Zustände aller am π -System beteiligter p_z Orbitale am Beispiel Benzol [23].

Anders als im Bändermodell sind die elektronischen Zustände bei kristallinen organischen Halbleitern nicht über den ganzen Festkörper delokalisiert, sondern auf die einzelnen Moleküle beschränkt. Grund hierfür ist die Wechselwirkung über schwache, kurzreichweitige Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen. Als Folge verweilen Überschussladungsträger lange genug auf einem Molekül, um eine Polarisierung und anschließende Relaxation der Umgebung herbeizuführen. Diese Veränderung der Umgebung eines Moleküls mit Überschussladungsträger wird als Polaron bezeichnet [22, 24]. Durch die Polaronenbildung kommt es zu einer Absenkung der Zustandsenergien, welche wiederum eine Reduktion der Bandlücke bedeutet. Da nur der relaxierte Wert der Bandlücke für die Beschreibung des Ladungstransports sowie der optischen Rekombination Verwendung findet, wird dieser oft auch als Transport-Bandlücke oder optische Energielücke bezeichnet [24]. Für organische Halbleiter ergibt sich die (Transport-) Bandlücke typischerweise zu $1\text{ eV} < E_g < 3,5\text{ eV}$ und liegt damit energetisch zwischen dem nahen infraroten und dem nahen ultravioletten Spektralbereich [22].

Viele organische Halbleiter sind nicht kristallin sondern amorph. Dies trifft auch für alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien zu. Durch die amorphe Struktur ist die Polarisierbarkeit der Umgebung nicht unabhängig vom Ort. Damit ist die energetische Lage der Zustände, anders als im Kristall, nicht gleich für jedes Molekül im Festkörper. Da der Ortsabhängigkeit ein statistisch unkorrelierter Effekt zugrundeliegt, kann eine gaußförmige Verteilung der HOMO- und LUMO-

Zustände angenommen werden [25]. Die Breite der Gaußverteilung liegt dabei in der Regel in der Größenordnung von 300 meV. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.2 die Lage von HOMO und LUMO in einem amorphen organischen Halbleiter, sowie die resultierende Zustandsdichte dargestellt.

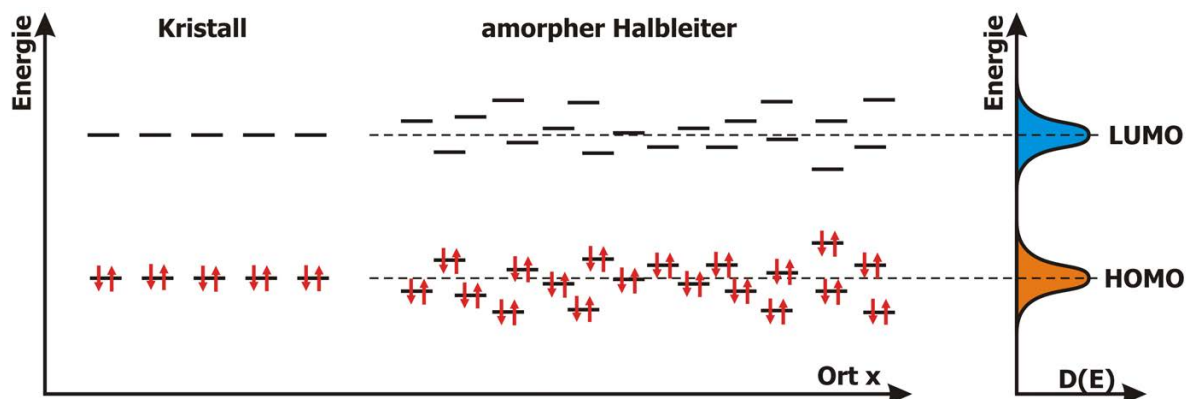


Abbildung 2.2: Links: Schematische Lage von HOMO und LUMO im Kristall und im amorphen Festkörper. Durch die immer gleiche Umgebung sind die Zustände im Kristall isoenergetisch, aber durch deren Lokalisierung örtlich getrennt. In einer amorphen Struktur mit ortsabhängiger Umgebung sind die Zustände auch energetisch verteilt. Rechts: Auftragung der gaußförmigen Zustandsdichte $D(E)$ eines amorphen organischen Halbleiters [25].

2.1.1 Ladungstransport in organischen Halbleitern

Aus der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Lokalisierung aller elektronischen Zustände folgt, dass die Ladungsträger beim Transport durch den organischen Halbleiter von einem zum nächsten Zustand springen müssen. Aufgrund dieser energetischen Auf- und Absprünge beim Durchqueren des Halbleiters wird der Ladungstransport oft als Hopping-Transport (von engl. hop für hüpfen/springen) bezeichnet. Für lokalisierte und energetisch verteilte Zustände kann die auf einzelnen Tunnelprozessen basierende Hüpftrate ν , wie im Modell von *H. Bässler*, durch die *Miller-Abrahams-Gleichung* beschrieben werden [25, 26]. Hierbei ist jedoch nicht berücksichtigt, dass die Polarisierung der Umgebung dem Überschussladungsträger folgen muss [27]. Dies berücksichtigend ergibt sich die Sprungrate nach der Theorie von *R. A. Marcus* zu Gleichung 2.1 [28]. Dabei erfordern Sprünge in der Regel zusätzlich zur kinetischen Energie des Tunnelprozesses eine thermische Aktivierung. Diese ist bei gegebener Energiedifferenz ΔE zwischen zwei Zuständen für Abwärtssprünge geringer als für Sprünge in den höheren Energiezustand. Unabhängig von der Sprungrichtung steigt die benötigte Energie mit ΔE , da der Zielzustand stärker verzerrt werden muss, um die Polarisierung zu übernehmen.

Aber auch dieser Ansatz hat seine Grenzen, da er nur für kleine Polaronen gilt und z. B. die Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung nicht berücksichtigt [29]. Ansätze

für eine Theorie, welche die umfassende Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern enthält, werden derzeit immer noch diskutiert [29, 30].

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta E + 2E_{bin})^2}{8E_{bin} \cdot k_B T}\right) \quad (2.1)$$

- ν_0 = Rate der Sprungversuche
- α = inverser Lokalisationsradius
- R = Sprungweite
- ΔE = Energiedifferenz beim Aufwärtssprung
- E_{bin} = Polaronbindungsenergie
- T = Temperatur
- k_B = Boltzmann-Konstante

Aus der Hüpftrate einzelner Ladungsträger kann unter Berücksichtigung der Zustandsdichte die mittlere Ladungsträgerbeweglichkeit μ im organischen Halbleiter hergeleitet werden [22, 25]. Sie wird in der Regel als spezifischer Kennwert für ein Material verwendet, ist in organischen Halbleitern aber grundsätzlich abhängig von Ladungsträgerdichte, Temperatur und angelegtem elektrischen Feld [25, 30–33]. Aufgrund der für jeden Sprung benötigten Aktivierung ist ersichtlich, dass die Beweglichkeit in einem System lokalisierter Energiezustände in der Regel kleiner ist als in delokalisierten Bandstrukturen. So besitzen amorphe organische Halbleiter typische Werte von $\mu < 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [32–37], was im Vergleich zum gängigsten klassischen Halbleiter Silizium $\mu_{Si,kristallin} = 1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (für Elektronen) um mindestens vier Größenordnungen niedriger ist [38, 39].

2.1.2 Ladungsträgerinjektion

Aus der Größe der Bandlücke und der Fermi-Statistik leitet sich ab, dass die Dichte n an freien Ladungsträgern in organischen Halbleitern bei Raumtemperatur klein ist. Da die elektrische Leitfähigkeit σ direkt proportional zu n und μ ist, folgt, dass organische Halbleiter im Grundzustand und $T = 0 \text{ K}$ als Isolatoren anzusehen sind. Durch Injektion von Überschussladungsträgern kann n erhöht und die Materialien damit leitfähig gemacht werden.

Um einen Ladungsträger von einem Kontakt in einen Halbleiter zu injizieren, muss dieser ausreichend Energie besitzen, um den Zielzustand erreichen zu können. Die Energie eines Ladungsträgers im Kontakt ist durch die Austrittsarbeit ϕ des Materials gegeben, die sich für Metalle aus der Differenz zwischen Fermienergie E_f und Vakuumenergie E_{Vac} ergibt. Die Energiedifferenz zwischen ϕ und dem Zielzustand im Halbleiter wird als Potential- oder Injektionsbarriere ϕ_B

bezeichnet [40]. Die linke Seite in Abbildung 2.3 zeigt die beschriebenen Energien schematisch im Energiediagramm. Es ist ersichtlich, dass die Austrittsarbeit der Kontaktmaterialien für eine möglichst ungehinderte Ladungsträgerinjektion an die Lage von LUMO oder HOMO angepasst sein sollte.

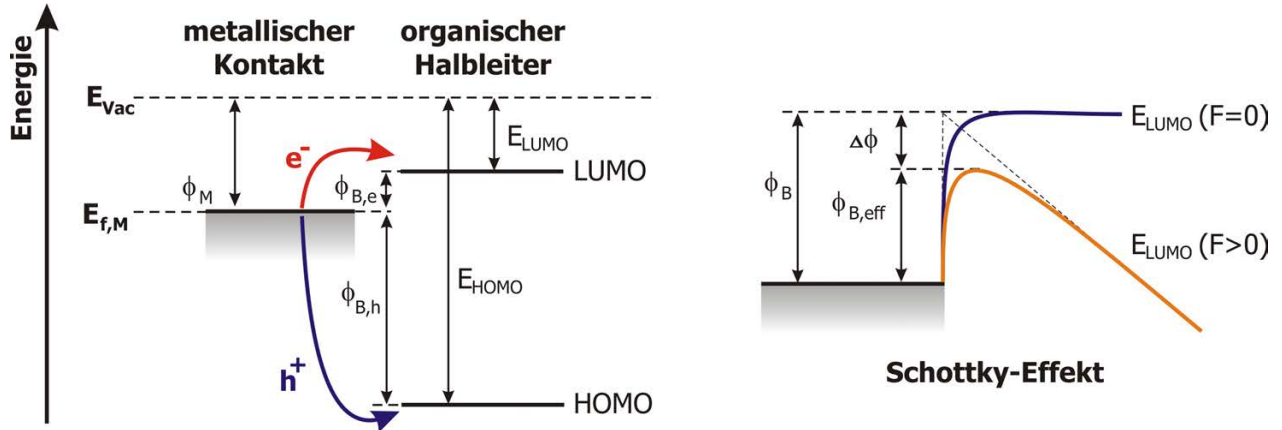


Abbildung 2.3: Links: Schematische Darstellung des Energiediagramms der Injektionsbarrieren für die Injektion von Ladungsträgern aus einem metallischen Kontakt in den organischen Halbleiter. Gezeigt sind die Fermi-Energie des Kontaktmaterials E_f sowie die sich daraus ableitende Austrittsarbeit ϕ_M , zusammen mit den resultierenden Injektionsbarrieren für Elektronen ($\phi_{B,e}$) und Löcher ($\phi_{B,h}$). Rechts: Schematische Darstellung der Erniedrigung der effektiven Injektionsbarriere für Elektronen durch den Schottky-Effekt bei angelegtem Feld ($F > 0$) [39].

Grundsätzlich muss für die Ladungsträgerinjektion eine Energie größer als die Potentialbarriere ϕ_B aufgebracht werden. Da injizierte Ladungsträger im Halbleiter eine Bildladung im metallischen Kontaktmaterial influenzieren, wird das stufenförmige Potential der Barriere durch das Potential der Bildladung reduziert [39]. Dies führt bei angelegtem elektrischen Feld zu einer Verringerung der Injektionsbarriere, welche mit der Wurzel der Feldstärke skaliert. Der Verlauf des Potentials und die resultierende Erniedrigung der Injektionsbarriere sind schematisch in der rechten Seite von Abbildung 2.3 dargestellt.

Die Stromdichte $j_{thermisch}$, welche durch die thermische Anregung von Ladungsträgern aus den Kontakten über eine vorhandene Injektionsbarriere resultiert, kann als Näherung mit der Richardson-Gleichung für Glühemission beschrieben werden [41]. Diese wurde für den Strom von Glühkathoden in Vakuumröhren aufgestellt und hängt entsprechend Gleichung 2.2 von der Temperatur und der Barrierenhöhe ab [42]. Die dabei verwendete Richardson-Konstante A^* enthält dabei außer Naturkonstanten noch die effektive Ladungsträgermasse m^* . Für die genauere Beschreibung der Injektion in amorphe, organische Halbleiter haben J. C. Scott und G. G. Malliaras die Gleichung mit der Einführung einer effektiven Richardson-Konstante $A_{eff}^* = 16\pi\epsilon\epsilon_0 k_B^2 N_0 \mu / e_0^3$ angepasst, die mit ϵ und ϵ_0 die Permittivität und mit N_0 Dichte besetzbarer Zustände im amorphen organischen Halbleiter enthält [41]. Hierbei wird die mögliche Rekombination von La-

ungsträgern mit ihrer Bildladung in der Nähe der Kontaktgrenzfläche berücksichtigt. Aufgrund der Abhängigkeit $\phi_{B,eff}(F)$ des Schottky-Effekts folgt für $j_{thermisch}$ ebenfalls eine Abhängigkeit vom anliegenden elektrischen Feld.

$$j_{thermisch} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{B,eff}}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

$A^* = 4\pi e_0 m^* k_B^2 / h^3$	=	Richardson-Konstante
e_0	=	Elementarladung
m^*	=	effektive Ladungsträgermasse
h	=	Plancksches Wirkungsquantum
ϕ_B	=	Injektionsbarriere

Bei einem angelegten elektrischen Feld kann eine Injektionsbarriere von Ladungsträgern, zusätzlich zur thermischen Aktivierung, auch durch Tunneln überwunden werden. Für eine Dreiecksbarriere wird die resultierende Tunnelstromdichte j_{tunnel} mit der Fowler-Nordheim-Gleichung 2.3 beschrieben [43]. Diese kann als Näherung für die Injektion in klassische Halbleiter mit Bandstruktur verwendet werden, berücksichtigt jedoch nicht den Schottky-Effekt und die Verteilung der Zustandsdichte in organischen Halbleitern.

$$j_{tunnel} = \frac{A^*}{\phi_B} \left(\frac{e_0 F}{\alpha k_B}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\alpha \phi_B^{3/2}}{3e_0 F}\right) \quad (2.3)$$

F	=	Elektrische Feldstärke
$\alpha = 4\pi\sqrt{2m^*}/h$	=	inverser Lokalisierungsradius

Durch die Lokalisierung und die energetische Gaußverteilung der Zustände im amorphen organischen Halbleiter ist diese Beschreibung aber in der Regel nur eingeschränkt einsetzbar. Dies gilt besonders, wenn die Austrittsarbeit ϕ der Kontaktmaterialien relativ gut an die Energie des HOMO oder LUMO im Halbleiter angepasst ist. Wird der Potenzialverlauf entsprechend des Schottky-Effekts angenommen, muss zusätzlich die Verteilung der Zustandsdichte berücksichtigt werden. Daraus folgt, dass auch bei einer nicht ganz angepassten Injektionsbarriere immer noch Zustände am Rande der Gaußverteilung ohne thermische Aktivierung erreichbar sind [44]. Über diese können Ladungsträger, ähnlich dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Hopping-Transport, in mehreren Sprüngen durch die Barriere hüpfen. Es ist in diesem Fall also

sinnvoll, den Vorgang als eine „Hopping“-Injektion zu bezeichnen [44, 45]. Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

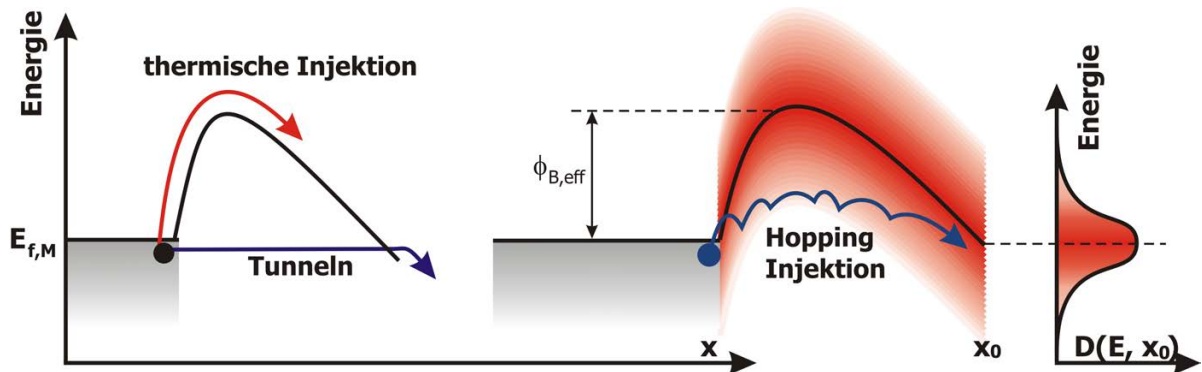


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Injektionsmechanismen über eine geringe Barriere in einen amorphen organischen Halbleiter.

2.2 Die verwendeten Halbleiterbauteile

2.2.1 Die organische Leuchtdiode

Für die Emission von Licht muss im emittierenden Material ein Elektron von einem angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand fallen. Dies kann nach vorheriger optischer Anregung von Elektronen im Material (Fluoreszenz oder Photolumineszenz) oder durch Rekombination von injizierten Elektronen und Löchern erfolgen (Elektrolumineszenz). Letzteres findet in der organischen Leuchtdiode Anwendung, welche erstmals 1987 von *Tang* und *VanSlyke* vorgestellt wurde [46]. Die Einzelschritte bis zur Lichtemission sind im Folgenden beschrieben und in Abbildung 2.5 schematisch zusammengefasst.

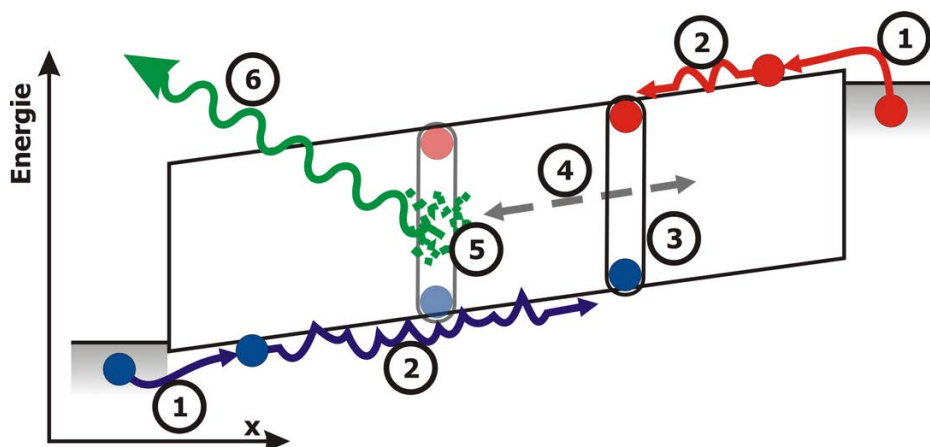


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Prozesse in einer elektrisch betriebenen OLED: (1) Injektion der Ladungsträger, (2) Ladungstransport, (3) Bildung des Exzitons, (4) Diffusion des Excitons, (5) strahlende Rekombination, (6) Emission. Die Löcher sind blau und die Elektronen rot dargestellt.

Über möglichst gut angepasste Kontakte werden in der OLED Elektronen und Löcher aus den Elektroden in den emittierenden organischen Halbleiter injiziert. Im angelegten elektrischen Feld bewegen sich die Ladungsträger aufeinander zu. Bei ihrem Zusammentreffen bildet sich der für die Emission angestrebte angeregte Zustand, der als Exziton (*engl.* excitation = Anregung) bezeichnet wird. Das Exziton ist als Elektronen-Loch-Paar ladungsneutral und kann im Halbleiter unabhängig vom elektrischen Feld diffundieren. Beim strahlenden Zerfall des Exzitons wird ein Photon emittiert, dessen Energie der optischen Energielücke des verwendeten Halbleiters entspricht [22].

Aufgrund der Differenz der Austrittsarbeiten der Kontaktmaterialien und des Angleichens der Fermi-niveaus im Bauteil ergibt sich die sogenannte Build-in-Spannung U_{bi} (von *engl.* build-in = eingebaut) [47]. Für die Bewegung der injizierten Ladungsträger durch das Bauteil muss das U_{bi} entsprechende elektrische Feld zunächst überwunden werden. Folglich ist eine Lichtemission der OLED erst ab anliegenden Spannungen $U > -U_{bi}$ möglich [47]. Dies kann anhand der Schemazeichnung in Abbildung 2.6 nachvollzogen werden.

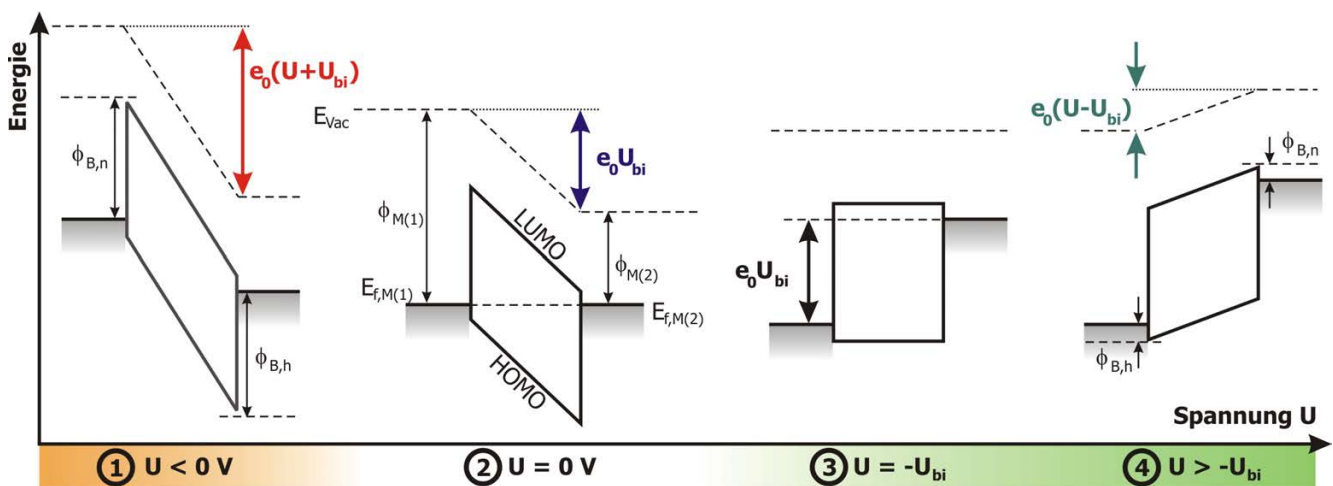


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Energiediagramms einer OLED und der Injektionsbarrieren bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. (1) Spannung in Sperrrichtung, (2) $U = 0\text{ V}$, (3) $U = U_{bi}$, (4) Spannung in Vorwärtsrichtung.

Die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger im organischen Halbleiter führt mit zunehmender Feldstärke zur Ausbildung von Raumladungszonen, welche den Stromfluss im Bauteil begrenzen. Die Feldstärke des Übergangs vom zunächst injektionslimitierten zum raumladungsbegrenzten Strom wird dabei maßgeblich von den Kenngrößen $\phi_{B,e/h}$ und $\mu_{e/h}$ bestimmt. Die Abhängigkeit des Stroms von der anliegenden Spannung wird bei gut angepassten Kontakten für den raumladungsbegrenzten Fall mit dem Mott-Gurney-Gesetz entsprechend Gleichung 2.4 beschrieben [40].

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U_{eff}^2}{d_{OLED}^3} \quad (2.4)$$

- ϵ = Permittivität des Halbleiters
 ϵ_0 = elektrische Feldkonstante
 d_{OLED} = Dicke der organischen Halbleiterschicht in der OLED
 $U_{eff} = U - U_{bi}$ = effektive Spannung innerhalb der OLED

Aus der guten Anpassung der Kontakte an HOMO bzw. LUMO folgt, dass in Sperrrichtung die Injektionsbarriere für die Ladungsträger groß ist (vgl. Abbildung 2.6 Fall $U < 0$). Damit ist der Strom in der OLED, bei einer in Sperrrichtung angelegten Spannung nur durch die Diffusion getrieben und somit gering. Eine schematische Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 2.7 zusammen mit den im Vorangegangenen beschriebenen Spannungsbereichen dargestellt.

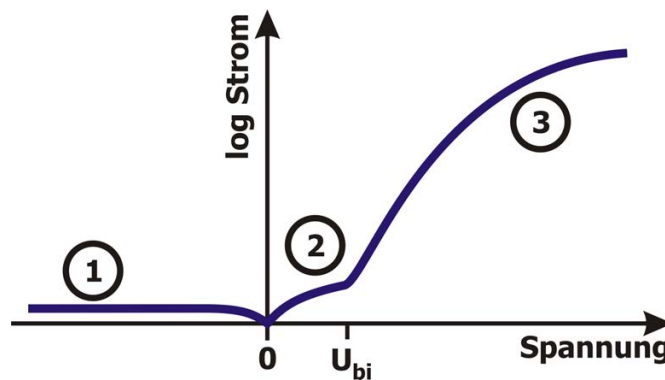


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer typischen Strom-Spannungskennlinie einer OLED mit gut angepassten Kontakten [22, 40]: (1) geringer Diffusionsstrom bei Spannungen in Sperrrichtung, (2) geringer Diffusionsstrom bei $U_{ext} < U_{bi}$, (3) raumladungsbegrenzter Strom.

Die Effizienz einer OLED wird je nach Anwendung unterschiedlich angegeben. Ein einfach messbarer Kennwert ist die externe Quanteneffizienz (EQE). Sie ist der Quotient aus der abgestrahlten optischen Energie P_{opt} (Lichtleistung) und der eingebrachten elektrischen Energie $P_{el} = IU$. Zwecks Steigerung der Effizienz sind heutige OLEDs in der Regel mehrschichtig aufgebaut. Hier werden neben den Emittermaterialien auch Halbleiterschichten, die eine Ladungsträgersorte bevorzugt transportieren, eingesetzt [48]. Letztere werden als Zwischenschichten für eine bessere Injektion und/oder zum gezielten Blockieren, und damit Aufstauen der entgegengesetzten Ladungsträgersorte, verwendet. Hiermit kann die Verteilung der Ladungsträgerdichte im Bauteil eingestellt werden, um z. B. die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination der Ladungsträger in einer Emitterschicht lokal zu erhöhen [49].

2.2.2 Der organische Kondensator

Bauteile, in denen sich zwei gegeneinander isolierte und entgegengesetzt geladene Leiteroberflächen befinden, heißen Kondensatoren [21]. Das Hauptmerkmal von Kondensatoren ist ihre Fähigkeit Ladung, und damit elektrische Energie, zu speichern. Hierdurch wirken sie Spannungsänderungen entgegen und können deshalb als frequenzabhängige Widerstände zur Glättung und Siebung elektrischer Signale, aber auch in Schwingkreisen eingesetzt werden. Die Menge an Ladung, die in Abhängigkeit der anliegenden Potenzialdifferenz gespeichert werden kann, wird als Kapazität des Kondensators bezeichnet. Die Kapazität C des Kondensators ergibt sich dabei entsprechend Gleichung 2.5 aus dem Quotienten der gespeicherten Ladungsmenge Q und der angelegten Spannung U . In dieser Arbeit wurden Kondensatoren untersucht, um die Kapazität und den elektrischen Widerstand dünner Polymerschichten zu bestimmen, die für die Verwendung in faserförmigen organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) vorgesehen sind.

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\oint_A \vec{D} d\vec{A}}{\int_s \vec{F} d\vec{s}} \quad (2.5)$$

- Q = gespeicherte Ladung
- C = Kapazität
- U = elektrische Spannung
- D = dielektrische Verschiebung
- A = Leiteroberfläche
- F = Elektrische Feldstärke
- s = Ort \perp Leiteroberfläche

Bei bekannter Permittivität ϵ des Isolators kann die theoretische Kapazität eines Kondensators aus dessen Geometrie berechnet werden. Aufgrund seiner Ableitung aus der Kondensatorgeometrie wird der berechnete Wert oft als geometrische Kapazität C_{geo} bezeichnet. Diese gilt unter der Annahme eines perfekten Isolators und ist der ideale Wert der Kapazität. Im Gegensatz dazu zeigen reale Kondensatoren neben Abweichungen in der Geometrie auch immer geringe Leckströme, welche die Kapazität reduzieren. Die reale Kapazität ist daher in der Regel kleiner als C_{geo} , wobei eine gute Übereinstimmung der Werte auf eine gute Qualität des Kondensators hindeutet.

Die einfachste Kondensatorgeometrie besteht aus zwei gegenüberstehenden flachen Leiteroberflächen und heißt Plattenkondensator. Seine Kapazität errechnet sich entsprechend Gleichung 2.6 aus $\epsilon\epsilon_0$ des Isolators und dem Quotient aus Leiteroberfläche A und Abstand d der Leiterplatten [21]. Plattenkondensatoren können auf flachen Substraten durch die Beschichtung einer vorher

aufgebrachten Leiterfläche mit dem Isolator und einer anschließend überlappend aufgedampften Metallschicht realisiert werden.

$$C_{geo}(Platten) = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

d = Abstand der Leiteroberflächen = Dicke des Isolators

ϵ = Permittivität des Isolators ($\epsilon = 1$ für Vakuum)

Die Anwendung des beschriebenen Plattenkondensators auf die rotationssymmetrische Geometrie von Fasern ergibt überlappende Leiterflächen als zwei ineinanderliegende Hohlzylinder. Ein Kondensator dieser Form wird als Zylinderkondensator bezeichnet. Seine Kapazität berechnet sich entsprechend Gleichung 2.7, welche auch für Coaxial-Leiter gültig ist [21]. Zur besseren Veranschaulichung sind die beiden verwendeten Kondensatorgeometrien in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

$$C_{geo}(Faser) = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_2-d}\right)} \quad (2.7)$$

l = Länge des Faserkondensators

r_1 = Radius innere Leiteroberfläche

r_2 = Radius äußere Leiteroberfläche

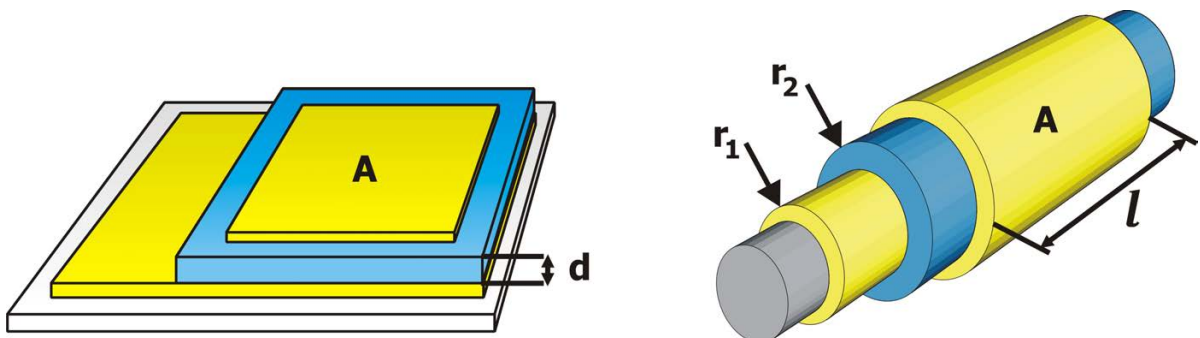


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der beiden verwendeten Kondensatorgeometrien: **Links:** Plattenkondensator im Schichtaufbau auf flachem Substrat. **Rechts:** Zylinderkondensator auf einer Faser. Die Kontakte sind gelb, das Dielektrikum ist blau dargestellt.

2.2.3 Der organische Feldeffekttransistor

In einem Feldeffekttransistor dient die Ladung, die durch Anlegen einer Spannung auf den Seiten des Isolators angehäuft wird, dazu, die Ladungsträgerdichte in einem einseitig aufgetragenen Halbleiter zu erhöhen. Entsprechend dem Ohmschen Gesetz erhöht sich damit dessen Leitfähigkeit. Dies wird als Feldeffekt bezeichnet, woraus sich der Name dieses Transistortyps ableitet [20]. Durch lateral getrennte Kontakte auf dem Halbleiter kann durch Anlegen einer Spannung U_{DS} ein Strom durch die Halbleiterschicht getrieben werden. Dabei wird der geerdete Kontakt als Source (*engl.* Quelle) und der auf Potenzial liegende Kontakt als Drain (*engl.* Senke) bezeichnet. Die Stromstärke wird über die am Kondensator angelegte Spannung gesteuert. Der vom Halbleiter isolierte Kontakt wird auch als Gate (*engl.* Tor, Schranke) und die anliegende Spannung als Gatespannung U_G bezeichnet. Abbildung 2.9 zeigt die schematische Darstellung eines FETs mit und ohne angelegter Gate-Spannung.

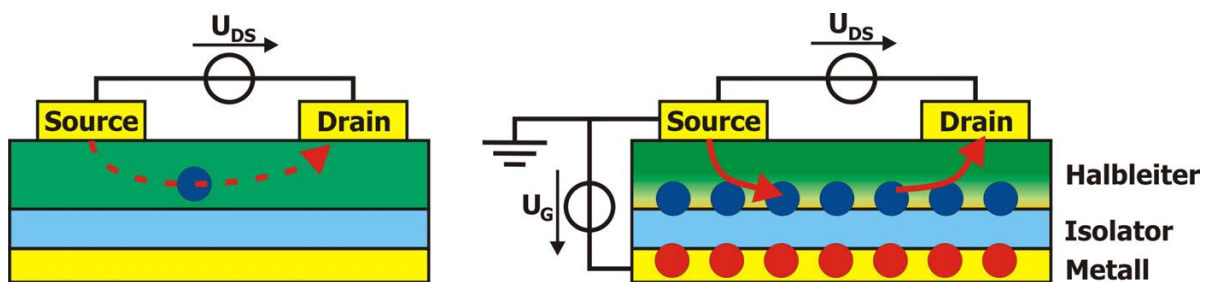


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors. **Links:** Im ausgeschalteten Zustand ohne Gatespannung ($U_G = 0$) ist die Ladungsträgerdichte im Halbleiter gering. Es fließt nur ein sehr geringer Strom aufgrund der zwischen Source und Drain anliegenden Spannung (U_{DS}). **Rechts:** Bei $U_G > 0$ steigt die Ladungsträgerdichte an der Halbleitergrenzfläche zum Dielektrikum, um die im Gate angesammelte Ladung zu kompensieren (Feldeffekt). In dem dadurch gebildeten Kanal kann ein hoher Strom fließen. Der Transistor ist eingeschaltet. Die blauen und roten Punkte symbolisieren entgegengesetzt geladene Teilchen.

Der durch einen organischen FET (OFET) von Source zu Drain fließende Strom I_{DS} kann analog zu anorganischen Bauteilen durch die Shockley-Gleichungen für unipolare [50] und ambipolare [51] FETs berechnet werden. Für eine gegebene Gatespannung ist I_{DS} in einem unipolaren FET entsprechend Gleichung 2.8 proportional zum Geometriefaktor des Transistorkanals (W/L), der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Flächenkapazität \hat{C} des Dielektrikums. Für einen hohen Strom muss \hat{C} also möglichst groß realisiert werden. Wie in den Gleichungen 2.6 und 2.7 zu erkennen ist, muss die Dicke des Dielektrikums hierfür möglichst klein werden. Im Falle eines realen, elektrisch nicht ideal dichten Dielektrikums muss jedoch darauf geachtet werden, dass der Leckstrom durch die Schicht nicht zu hoch wird [52].

$$I_{DS} \propto \frac{W}{L} \mu \hat{C} \quad (2.8)$$

W = Breite des Transistorkanals

\hat{C} = Flächenkapazität des Dielektrikums

L = Länge des Transistorkanals

2.3 Mechanisches Verhalten von Polymeren um den Glasübergang

In der Regel bestehen textile Fasern aus Polymeren. Dies trifft selbst auf die altbekannten Vertreter Wolle (Keratin) und Baumwolle (Cellulose) zu. Daher ist es wichtig, die verwendeten polymeren Fasern und deren Verhalten unter Temperatureinwirkung zu verstehen. Hierbei sollen quervernetzte Polymere (Elastomere und Duroplaste) außer Acht gelassen und nur Thermoplaste diskutiert werden, zu denen alle in dieser Arbeit verwendeten Polymere gehören.

Thermoplaste haben in der Regel neben dem Phasenübergang von flüssig nach fest beim weiteren Abkühlen in der festen Phase einen weiteren Übergang von gummiartig nach spröde. Dieser sogenannte Glasübergang ist kein echter Phasenübergang im Sinne der Klassifikation nach Ehrenfest, verhält sich aber ähnlich einem Phasenübergang 2. Ordnung [23, 53, 54]. Auch hier erhöht sich plötzlich die Wärmekapazität des Materials, jedoch anders als bei einem echten Phasenübergang 2. Ordnung nicht sprunghaft sondern stetig.

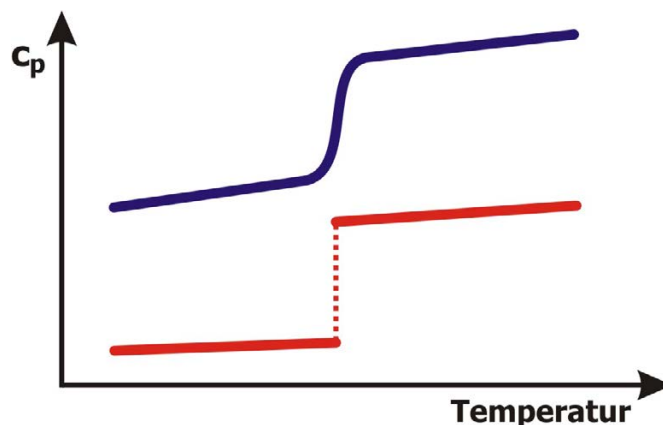


Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf der spezifischen Wärmekapazität c_p über der Temperatur und bei konstantem Druck um einen Phasenübergang 2. Ordnung (rot) bzw. einen Glasübergang (blau). Während c_p bei einem echten Phasenübergang 2. Ordnung einen Sprung zeigt ist der Verlauf bei einem Glasübergang stetig.

Ursache für die Eigenschaftsänderung ist dabei nicht ein Gleichgewichtszustand mit niedrigerer freier Energie, sondern eine kinetische Hemmung [53]. Diese schränkt die molekulare Bewegung

der Polymerketten ein. Die Glasübergangstemperatur T_g ist dabei keine feste Materialkenngröße, sondern maßgeblich abhängig von der Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit der letzten Bearbeitung oberhalb von T_g [54].

Eine mechanische Verformung bei $T < T_g$ führt zu einer Verzerrung der unbeweglichen Polymerketten. Hierbei wird Energie im Material gespeichert, da die einzelnen Polymerketten aufgrund der Entropie den Zustand eines statistisch ausgerichteten Knäuels bevorzugen (Entropiefeder) [53]. Übersteigt die eingebrachte Energie die kinetische Hemmung, rutschen die Polymerketten übereinander und es wird keine weitere Energie gespeichert. Oberhalb von T_g können die wieder beweglichen Ketten die eingebrachte Energie abbauen. Dabei formt sich das Material um den entsprechenden Anteil wieder zurück. Bei der thermischen Behandlung von Thermoplasten muss daher immer die mechanische Historie des Werkstücks berücksichtigt werden. Ausgenutzt wird diese Eigenschaft im textilen Zusammenhang zum Beispiel beim Bügeln. Hier wird gezielt der Glasübergang überschritten, das Textil geformt und anschließend wieder abgekühlt. Die eingebrachte Form bleibt durch die wieder unbeweglichen Polymerketten erhalten.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Organische Halbleiter

Für die Experimente wurden der polymere Halbleiter Superyellow (SY) und die beiden niedermolekularen Halbleiter Tris-(8-hydroxyquinolin)aluminum (Alq_3) und N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (α -NPD) verwendet. Wie die meisten organischen Halbleiter sind diese Materialien sehr anfällig für Degradation durch Sauerstoff und Luftfeuchte [55–57]. Daher werden OLEDs in der Regel verkapselt [48, 58, 59]. Für diese Arbeit wurden die Halbleiter sowie die damit gefertigten Bauteile im Vakuum oder in einer inerten Stickstoffatmosphäre gelagert und charakterisiert.

Der polymere Halbleiter Superyellow ist ein Derivat des Poly-(p-phenylen-vinyl) (PPV), welches sich als Copolymer aus drei unterschiedlichen PPV-Monomereinheiten entsprechend Abbildung 3.1 zusammensetzt [60]. Die Lage von LUMO und HOMO wird mit 2,4 eV bzw. 4,8 eV angegeben [61]. Das Maximum des Emissionsspektrums liegt bei einer Wellenlänge von 546–547 nm [60, 62]. Der Ladungstransport in SY ist löcherdominiert mit einer Löcherbeweglichkeit von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [62, 63]. Dünne Schichten des Polymers können durch seine vollständige Lösbarkeit in vielen organischen Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Chloroform, Chlorbenzol) gut mithilfe lösungsbasierter Prozesse aufgebracht werden [60]. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Lösungen aus SY in Toluol verwendet.

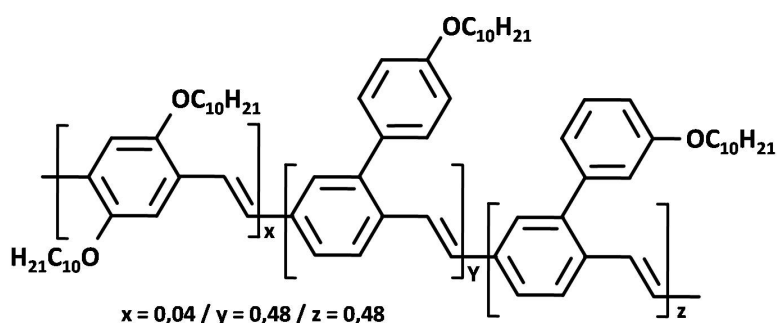


Abbildung 3.1: Strukturformel des verwendeten polymeren Halbleiters Superyellow [63].

Für auf kleinen Molekülen basierende OLEDs wurde Alq_3 als Emittermaterial verwendet. Die Lage von LUMO und HOMO wird mit 3,1 eV bzw. 5,8 eV angegeben [64]. Das Maximum des Emissionsspektrums liegt bei einer Wellenlänge von 550 nm [46]. Alq_3 ist hauptsächlich ein Elektronenleiter, dessen Ladungsträgerbeweglichkeiten mit Werten von $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

für Elektronen und $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Löcher bestimmt wurden [33, 36, 37]. Ergänzend zum elektronenleitenden Alq_3 wurde α -NPD als Lochleiter verwendet. Die Lage des LUMOs wird mit 2,3 eV und die Lage des HOMOs mit 5,2–5,5 eV angegeben [64–66]. Die Beweglichkeit der Löcher ist mit $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dokumentiert [36, 37]. Die beiden Halbleiter Alq_3 und α -NPD können mittels thermischem Verdampfen im Vakuum aufgebracht werden und bilden dabei homogene amorphe Schichten [67, 68]. Die Strukturformeln von Alq_3 und α -NPD sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

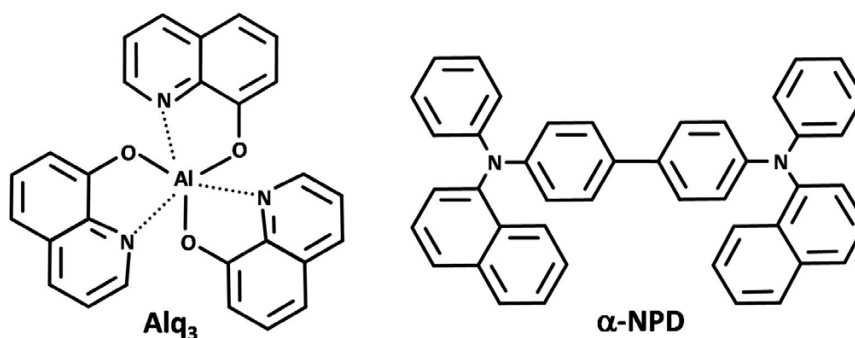


Abbildung 3.2: Strukturformel der verwendeten kleinen Moleküle: Alq_3 [46] und α -NPD [65].

3.1.2 Metalle und Kontaktmaterialien

Alle verwendeten Kontaktmaterialien sind zusammen mit ihrer Austrittsarbeit in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Metalle Silber, Aluminium, Gold, Calcium und das Salz Lithiumfluorid (LiF) wurden jeweils mittels thermischen Verdampfens im Vakuum aufgebracht. Die für diese Materialien angegebenen Referenzwerte der Austrittsarbeiten wurden für reine Materialien im Ultrahochvakuum bestimmt. Da alle in dieser Arbeit beschriebenen Schichten nur im Hochvakuum bei Drücken von $10^{-6} - 10^{-5}$ mbar aufgebracht wurden, können die tatsächlichen Werte wegen Verunreinigungen (z. B. Restgase) um einige 100 meV abweichen [69]. Das leitfähige Polymer Poly(3,4-ethyldioxythiophen)–poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS; CLEVIOS[™] P VP AI4083, Heraeus) wurde aus der wässrigen Dispersion verarbeitet. Glassubstrate mit dem transparent leitfähigen Indiumzinnoxid (ITO von engl. indium tin oxide) wurden von Viontek (ITOGLASS 15P) bezogen.

Abbildung 3.3 zeigt die Lage der jeweiligen Austrittsarbeiten im Vergleich zu den energetischen Lagen der organischen Halbleiter. Hieraus ist direkt ersichtlich, dass sich Gold oder PEDOT:PSS gut für die Injektion von Löchern in SY und α -NPD eignen. Dasselbe gilt für die Injektion von Elektronen aus Calcium und Aluminium überdecktem LiF in Alq_3 . Reines Aluminium ist für die Ladungsträgerinjektion aufgrund hoher Barrieren weniger gut geeignet. Silber und ITO werden in dieser Arbeit hauptsächlich als mechanisch stabile Kontaktunterlagen verwendet, weil die dünnen Schichten der weichen Materialien Gold und PEDOT:PSS beim Kontaktieren leicht beschädigt oder weggekratzt werden.

Tabelle 3.1: Austrittsarbeiten der verwendeten Kontaktmaterialien

Material	ϕ [eV]	Referenz
Ag	4,5	[70]
Al	4,2 – 4,28	[71–73]
Au	5,1 – 5,2	[71, 73]
Ca	2,87	[72]
ITO (Ozon)	4,75	[74]
LiF/Al	2,9	[75]
PEDOT:PSS	5,0 – 5,2	[76]

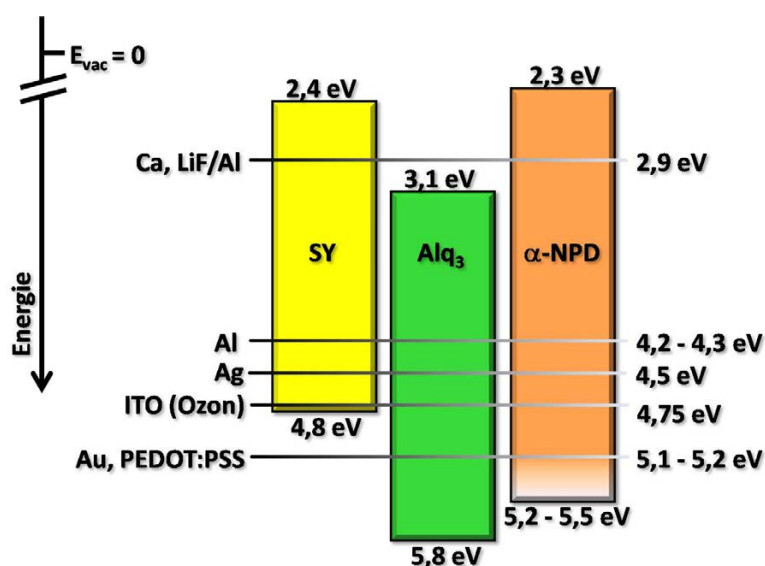


Abbildung 3.3: Auftragung der Austrittsarbeiten der verwendeten Kontaktmaterialien und der Lage von HOMO und LUMO der verwendeten organischen Halbleiter.

3.1.3 Organische Dielektrika

Neben den polymeren Fasersubstraten, die in Kapitel 5.1 beschrieben sind, wurden in der vorliegenden Arbeit chloriertes Poly(para-Xylylen) (Parylen C), Polyvinylalkohol (PVA), Polymethylmethacrylat (PMMA, Markenname Plexiglas®) und Polystyrol (PS) verwendet. Die Strukturformeln der Polymere sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

Parylen C wurde in der vorliegenden Arbeit als Dielektrikum und Verkapselungsmaterial untersucht. Es hat eine relative Permittivität von $\epsilon_r = 3,15$ (Wert bei 60 Hz) und einen spezifischen Volumenwiderstand von $8,8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ [77]. Aufgrund seiner guten Barrierefähigkeit gegen Sauerstoff und Wasser eignet es sich zur Verkapselung organischer Halbleiterbauteile [58]. Darüber hinaus hat es einen geringen Reibungskoeffizienten [77], so dass es eine gute Abriebfestigkeit und damit einen mechanischen Schutz für verkapselte Bauteile liefert.

PVA (gelöst in Wasser) sowie PMMA und PS (jeweils gelöst in Butylacetat) wurden verwendet, um die raue Substratoberfläche von Fasersubstraten zu beschichten und somit zu glätten. Die Polymere wurden mittel Dipcoating aus der Lösung aufgebracht.

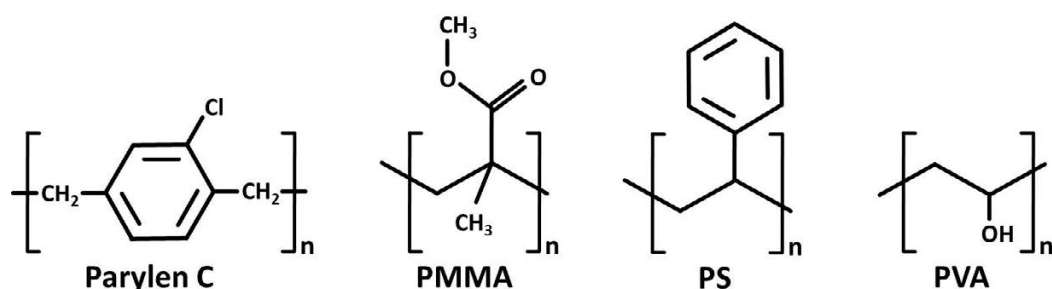


Abbildung 3.4: Strukturformel der verwendeten Dielektrika: Parylen C [77], PMMA [78, 79], PS [79] und PVA [78].

3.2 Substratbehandlung

Neben den Fasersubstraten, welche in Kapitel 5.1 im Detail vorgestellt werden, wurden ITO-beschichtete flache Glassubstrate für die Fertigung der Referenz-OLEDs verwendet. Das flächige ITO wurde in der Arbeitsgruppe photolithographisch entsprechend Abbildung 3.5 strukturiert. Auf einem 18 mm x 25 mm großen Substrat finden vier Dioden Platz. Sie besitzen eine gemeinsame Kathode und können einzeln kontaktiert werden.

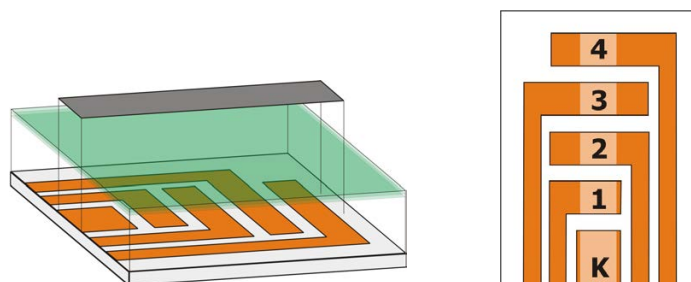


Abbildung 3.5: Struktur des ITOs (orange) auf den verwendeten flachen Glassubstraten. Links: Auf die flächigen aktiven Schichten (grün) wird die gemeinsame Kathode (grau) als Streifen über alle vier Dioden und die Kontaktfläche aufgebracht. Rechts: Aufsicht mit den hervorgehobenen Dioden (1-4) und der Kathode (K).

3.2.1 Reinigung

Alle verwendeten Substrate wurden unmittelbar vor Verwendung gründlich gereinigt. Nach dem Abspülen mit entionisiertem Wasser (*kurz*: DI-Wasser; MILLIPORE Elix 10) wurden die Substrate im ersten Schritt in einer 5 %-igen wässrigen Lösung der Detergenz Deconex (Deconex 15 PF; Borer) bei 60 °C für 15 min im Ultraschallbad gereinigt. Zum Entfernen von Rückständen

wurden die Substrate im nächsten Schritt in DI-Wasser für 15 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad gespült. Nach einer Trocknung im Stickstoffstrom wurden sie für die Endreinigung in 2-Propanol (Selectipur®, BASF) ebenfalls für 15 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad gereinigt. Vor der weiteren Verwendung wurden die Substrate abermals im Stickstoffstrom getrocknet.

Alle kommerziellen Fasern wurden nach Erhalt auf die benötigte Länge geschnitten und bereits vor dem Zwischenlagern vorgereinigt. Hierfür wurden sie in einer 5 %-igen wässrigen Deconex-Lösung bei 60 °C für 15 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit DI-Wasser gründlich abgespült und getrocknet. Unmittelbar vor ihrer Verwendung wurden die Fasern, wie oben beschrieben, erneut gereinigt.

3.2.2 Oberflächenglättung

Die Oberfläche der mit Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) ummantelten Glasfasern wurde vor der Verwendung als OLED-Substrat thermisch geglättet. Die Findung dieses Prozesses ist ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit und wird in Kapitel 5 detailliert vorgestellt. Für die Glättung werden die Fasern nach der Reinigung in einem für mindestens 2 Stunden auf 280 °C vorgeheizten Muffelofen (L 3/11/P330, Nabertherm) für 16 ± 2 min ausgelagert. Dabei schmilzt der ETFE-Puffer auf und es bildet sich nach dem Abkühlen eine für OLEDs ausreichend glatte Oberfläche. Die Ungenauigkeit in der Zeit ist durch äußere Faktoren bedingt, da der Muffelofen nicht hermetisch geschlossen ist. Empirisch hat sich ein Fädenziehen des Polymers durch das Klebenbleiben der Schmelze im Bereich der Auflageflächen als sicherer Indikator für das ausreichende Aufschmelzen des Puffermantels herausgestellt.

3.2.3 Faserfixierung für die Rotationsbeschichtung

Für die zentrische Fixierung der Fasersubstrate wurden diese beidseitig in Pipettenspitzen eingeklebt. Die genaue Geometrie der Fixierung ist in Kapitel 4.2.3 detailliert dargestellt. Die Pipettenspitzen wurden zunächst so gekürzt, dass ihre Öffnungen dem Faserdurchmesser entsprachen und anschließend in die Vorrichtung zum Einkleben eingespannt (vgl. Kapitel 4.2.3). Anschließend wurde die Faser beidseitig in die Spitzen eingeführt und eine Seite mit Heißkleber (Hot Sticks, Pattex) gefüllt. War diese Seite voll erstarrt, wurde die andere Seite befüllt. Zuvor wurde die Länge der Faser auf 1,5 mm kürzer als benötigt eingestellt. Kurz vor dem Erstarren des Klebers (nach ca. 15 s) wurde die Einklebevorrichtung auf die richtige Länge nachgestellt. Hierdurch wird eine geringe mechanische Spannung auf die Faser gebracht und so ein späteres Durchhängen der Faser verhindert. Durch leichtes Nachgeben des noch nicht ganz erstarrten Heißklebers wird verhindert, dass die aufgebaute Spannung zu hoch ist. Abbildung 3.6 zeigt eine fertig präparierte Faser.

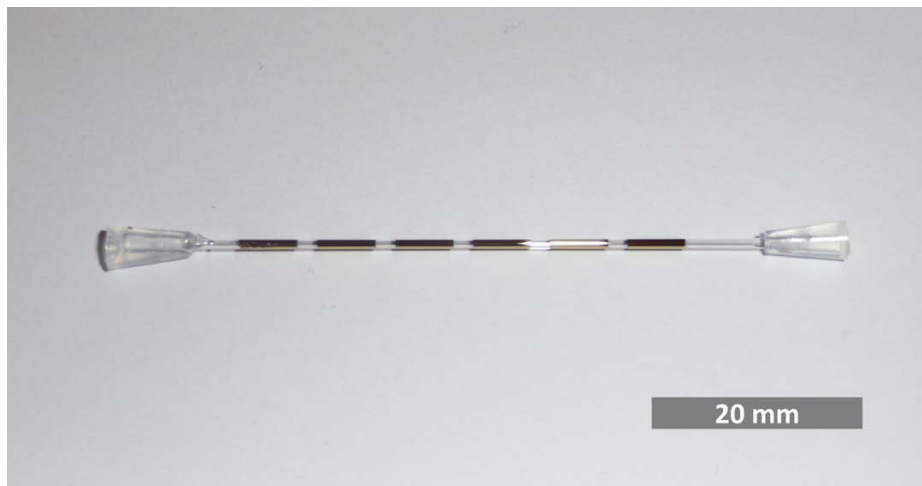


Abbildung 3.6: Für die Faserfixierung fertig präparierte Faser mit der bereits aufgedampften Anodenstruktur. Die Pipettenspitzen an den Kanten werden mit Heißkleber gefüllt und die Länge der Faser mit einer Einklebevorrichtung exakt eingestellt. So wird ein späteres Durchhängen der Faser im Probenhalter vermieden.

3.3 Beschichtungsverfahren

3.3.1 Dip- und Spincoating aus der Lösung

Zur Dünnschichtabscheidung aus der Lösung wurden die beiden Verfahren Dipcoating (*engl.* für Tauchbeschichtung) und Spincoating (*engl.* für Schleuderbeschichtung) verwendet. Zur Reduzierung der Partikelzahl fanden beide Prozesse unter einem gefilterten Luftstrom in einer Flow-Box statt.

Für das Dipcoating wurde ein automatisch angetriebener Lineartisch verwendet, mit dem Substrate senkrecht in die Lösung des vorgesehenen Materials getaucht und herausgezogen werden können. Ein Foto des Aufbaus ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die konstante Hubgeschwindigkeit gewährleistet eine homogene Schichtbildung mit gleichbleibender Dicke. Außer der Hubgeschwindigkeit beeinflussen Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung die Schichtdicke [80]. In dieser Arbeit wurde für alle Schichten eine Hubgeschwindigkeit von 80 mm/s verwendet. Nach dem Herausziehen wurden die Substrate 1 min zum Trocknen der Schicht hängen gelassen. Um aus dem Film Rückstände des Lösungsmittels zu entfernen, folgte eine weitere Trocknung für 5 min bei 110 °C im Vakuumofen.

Das Spincoating wurde auf einem *Spincoater Typ Delta 10* der Firma *B.L.E. Laboratory Equipment GmbH* durchgeführt. Dabei wurde das flache Substrat mittels Unterdruck auf einem Drehteller fixiert und die Lösung des vorgesehenen Materials mit einer Pipette aufgebracht. Die für eine homogene Schicht aufzubringende Menge variiert je nach Substrat, Lösungsmittel und Konzentration (Viskosität) der Lösung. Durch schnelles Drehen des Tellers wird anschließend

alle überschüssige Lösung abgesichert, bis ein dünner Film auf dem Substrat auf trocknet. Entscheidend für die Schichtdicke und ihre Qualität sind dabei die Geschwindigkeit und Dauer der Rotation, das Lösungsmittel sowie die Konzentration der verwendeten Lösung [80]. Wie beim Dipcoating folgte nach der Beschichtung eine Trocknung für 5 min bei 110 °C.

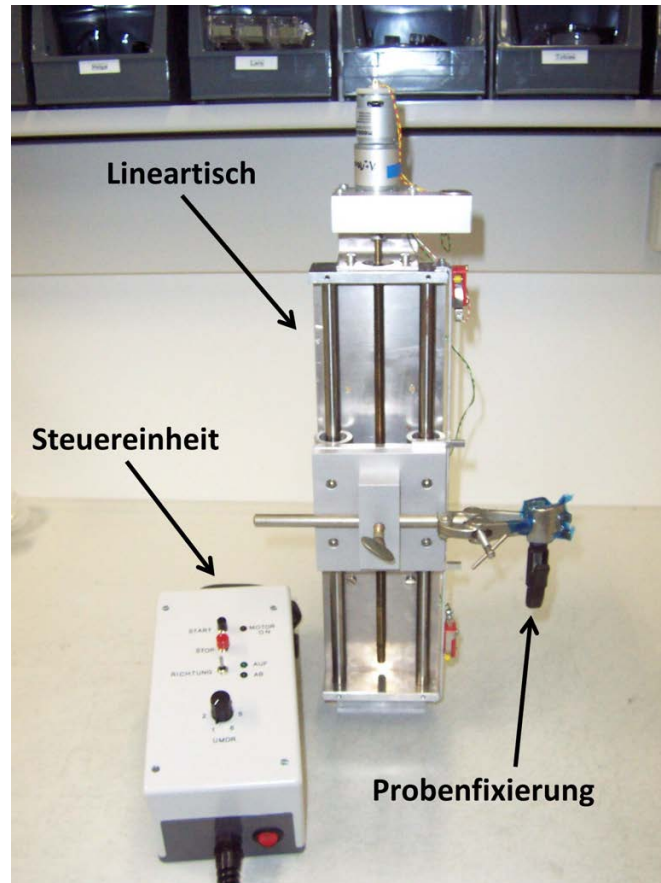


Abbildung 3.7: Foto des Lineartischs und der zugehörigen Steuereinheit. Durch die hiermit realisierte konstante Hubgeschwindigkeit wird eine homogene Schichtbildung mit gleichbleibender Dicke gewährleistet. (Foto: Paul Mundt)

3.3.2 Aufdampfen von Metallen und organischen Halbleitern

Für die Beschichtung mittels thermischem Verdampfen (Widerstandsverdampfung) standen zwei Vakuumsysteme zur Verfügung. Für Fasersubstrate wurde die in Kapitel 4 detailliert beschriebene Anlage verwendet, welche auf einem *Verdampfer Typ Auto306 der Firma HHV Limited* basiert. Die flachen Substrate wurden in einem System der Firma *Balzers* beschichtet. Anders als bei der Faserbeschichtungsanlage ist die Abscheidung von Metallen und organischen Halbleitern im Balzers-System in zwei separaten, über ein Transfersystem gekoppelten Vakuumkammern möglich. An beide Systeme kann ein Shuttle (*engl.* Transportvorrichtung) angeflanscht werden, das die Überführung fertiger Bauteile in eine Glovebox unter Vakuum oder Schutzatmosphäre erlaubt.

Die Metalle Silber und Gold wurden aus Wolfram-Schiffchen verdampft. Für Calcium, LiF sowie die organischen Halbleiter im Balzers-System wurden jeweils Molybdän-Schiffchen verwendet. Im HHV-System wurden die organischen Halbleiter aus den in Kapitel 4.2.7 beschriebenen speziell gefertigten Quellen verdampft. Aluminium wurde aus der Wolfram-Wendel im HHV-System bzw. aus einem TiB₂/BN-Tiegel (CreaPhys GmbH) im Balzers-System verdampft. Alle Teile aus Wolfram und Molybdän stammen von *Umicore AG & Co. KG*.

Die Aufdampfrate und Schichtdicke wurden mittels Schwingquarzen (Umicore bzw. Inficon) überwacht. Alle Materialien wurden bei Drücken $< 10^{-5}$ mbar und mit Raten von ca. 2 Å/s aufgedampft. Einzig LiF wurde bei einer Rate von 0,1 – 0,2 Å/s verarbeitet. Die genauen Parameter sind bei der Beschreibung der jeweiligen Bauteile in Kapitel 5 und im Anhang angegeben. Strukturiert wurden alle Materialsichten mittels Schattenmasken. Dabei wurden flache Substrate direkt auf den Masken liegend beschichtet. Im HHV-System wurden die Masken auf 4 mm Abstand gehalten, um die rotierenden Fasersubstrate nicht zu beschädigen. Näheres hierzu folgt in den Kapiteln 4 und 5.2.2.

3.3.3 Chemische Gasphasenabscheidung von Parylen C

Parylen C wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) in einem Labcoter® der Firma *Specialty Coating Systems* (SCS) aufgebracht. Dabei wird das Dimer des Parylen C zunächst in einer Verdampfeinheit bei Temperaturen ab 150 °C und einem Druck von 1 Torr in die Gasphase überführt. Das Dimergas wird anschließend in einem Reaktor bei 680 °C in das diradikale Monomer Para-Xylylen aufgebrochen. In der Beschichtungskammer polymerisiert das Monomer-Gas auf allen zugänglichen Oberflächen spontan bei Raumtemperatur und 0,1 Torr zu Parylen C [77]. Überschüssiges Monomer und nicht aufgebrochenes Dimer kondensierten hinter der Beschichtungskammer in einer Kältefalle. Die Struktur von Parylen C und aller Vorprodukte ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

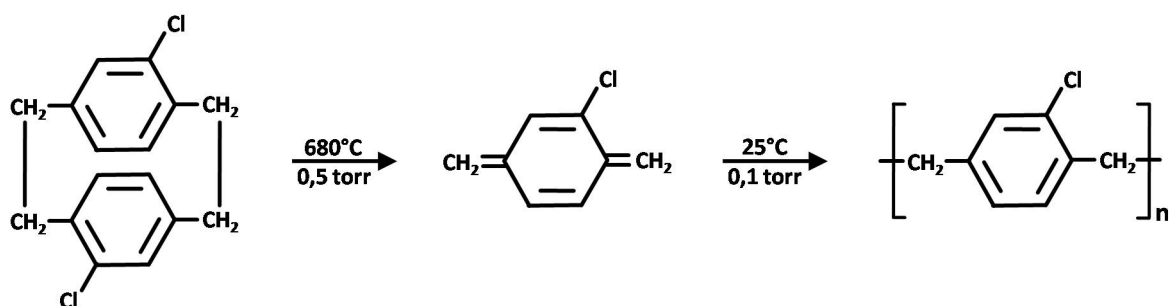


Abbildung 3.8: V.I.n.r: Strukturformeln des Dimers, des diradikalen Monomers und des Polymers von Parylen C. Das Dimer wird bei 680 °C in der Gasphase bei 0,5 Torr aufgebrochen. Das Monomer polymerisiert spontan bei Raumtemperatur und 0,1 Torr auf allen zugänglichen Oberflächen [77].

Der Prozess findet bei konstantem Druck in der Beschichtungskammer statt. Der Druck wird über die Temperatur der Verdampfeinheit und damit der Verdampfungsrate des Dimers gesteuert. Die Menge an Dimer, die in den Prozess gegeben wird, bestimmt die Schichtdicke des Parylen C.

Um den Kontakt von empfindlichen Bauteilen mit Luft zu minimieren, wurde ein Shuttle zum Einbringen solcher Proben in die Beschichtungskammer verwendet. Dieses Shuttle wird nach dem Einbringen der Bauteile in inerter Atmosphäre in der Ausgangsschleuse der Glovebox evakuiert. Durch den äußeren Normaldruck wird hierdurch ein beidseitiger, O-Ring gedichteter Verschluss des Shuttles angedrückt und gehalten. Das Shuttle öffnet sich in der Beschichtungskammer durch Abfallen der seitlichen Verschlüsse, sobald der Innendruck der Kammer den niedrigen Prozessdruck erreicht hat. Die anschließend gegen Luft verkapselten Bauteile können nach dem Prozess dem nun offenen Shuttle entnommen werden. Da sich das Shuttle vor Öffnen der Beschichtungskammer nicht wieder schließen lässt, und damit ein geschützter Rücktransport nicht möglich ist, wird es im Folgenden als Einwege-Shuttle bezeichnet.

3.4 Bauteilcharakterisierung

3.4.1 Messung der Schicht- und Oberflächenqualität

Die Schichtdicken aller Materialien wurden mit einem *Profilometer Typ Dektak XT der Firma Bruker* auf beschichteten flachen Glassubstraten gemessen. In Ermangelung einer Messmethodik für die Schichtdicken auf dünnen Fasern wurde angenommen, dass die Schichtdicke beim Bedampfen und Dipcoating von Fasern in erster Näherung derjenigen auf flachen Substraten entspricht.

Um die Struktur dünner Schichten im Sub-Mikrometer-Bereich aufzulösen, wurden diese mit einem *Rasterelektronenmikroskop (REM) Typ JSM-6300F der Firma Jeol* und einem *hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) Typ XL30 FEG der Firma Philips* untersucht. Nicht leitfähige Oberflächen wurden dabei mit einer dünnen Goldschicht versehen, um eine Aufladung der Probe zu verhindern.

Die dreidimensionale Ausprägung von Oberflächen wurde für Strukturen im mm- bis μm -Bereich mit einem *3D-Laser-Scanning-Mikroskop (3D-LSM) Typ VK9700 der Firma Keyence* untersucht. Hiermit konnten insbesondere die Dimensionen von Kratzern auch auf den runden Oberflächen der Fasersubstrate bestimmt werden.

Für die Auflösung von Oberflächenstrukturen im Nanometer-Bereich und die Bestimmung der Rauheit homogener Schichten wurde ein *Raster-Kraft-Mikroskop (AFM von engl. atomic force microscope) Typ MFP-3D der Firma Asylum Research* verwendet. Da für die AFM-Aufnahme maximal ein Bereich von $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ gescannt wurde, konnten hiermit auch Schichten auf den dünnsten Fasern ($230\text{ }\mu\text{m}$) untersucht werden.

3.4.2 Thermische Charakterisierung der Polymere

Der Schmelzpunkt von Polymeren wurde mit einem *differentiellen Kalorimeter (DSC von engl. differential scanning calorimetry) Typ DSC 200 F3 Maia® der Firma Netzsch Gerätebau GmbH* bestimmt. Hierbei wurden 20 mg des Materials in einem Aluminiumtiegel und ein gleicher leerer Tiegel mit einer Rate von 10 K/min und bei konstantem Druck in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Aus der Differenz der jeweils zugeführten Wärmemenge kann anschließend die Wärmekapazität c_p des Polymers in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Die Glasübergangstemperatur wird dem Wendepunkt innerhalb eines stufenförmigen Anstiegs im Verlauf von c_p zugeordnet. Der Schmelzpunkt wird als Maximum des Schmelzpeaks festgelegt.

3.4.3 Elektrische Charakterisierung der Bauteile

Die Aufnahme der elektrischen Kennlinien in den Gloveboxen wurde mit zwei *Semiconductor Parameter Analyzern Typ 4145A und 4155A der Firma Hewlett-Packard* durchgeführt. Der HP-4145A wurde dabei für die Messungen in der Ulbrichtkugel und die Charakterisierung der flachen OLEDs verwendet. Der HP-4155A war an die Glovebox mit dem Mikroskop und der Probe-Station angeschlossen. In der Probe-Station wurden die Faser-OLEDs mittels Nadeln kontaktiert und die Messung zur winkelabhängigen Emission durchgeführt.

Für die Aufnahme von Fotos und manuelle elektrische Tests mit konstanter Spannung wurde diese mit einem *Elektrometer Typ 6517A der Firma Keithley* an die Bauteilen angelegt. Auf gleiche Weise wurde auch die OLED während der winkelabhängigen Emissionsmessung betrieben.

Die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten wurde mittels 4-Punkt-Messung bestimmt. Verwendet wurde eine lineare Anordnung, bei der die Messspitzen untereinander einen Abstand von 5 mm hatten. Der Flächenwiderstand ergibt sich für diese Anordnung zu $\rho_{\square} = \frac{\pi \cdot U}{I \cdot \ln 2}$ [81].

Die Kapazität und der frequenzabhängige Widerstand von Schichten und Bauteilen wurden mit einem *Impedanzspektrometer Typ 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer der Firma Solartron* gemessen. Hierbei wurde für die automatische Berechnung der Kapazität das Modell eines einfachen Kondensators mit parallel geschaltetem Widerstand zugrunde gelegt.

3.4.4 Optische Charakterisierung

Für die Bestimmung der Transmissivität dünner Metallschichten wurde ein *Spektrometer Typ Lambda 900 der Firma Perkin Elmer* verwendet. Hierbei wurde das Spektrum des Substrates bei jeder Messung als Untergrund abgezogen und somit die Transmission der Metallschichten bestimmt.

Die Emissionsspektren der OLEDs wurden mit einem *Spektrometer Typ Maya2000 Pro* der Firma *Ocean Optics* aufgenommen. Die Emission wird dabei über eine Glasfaser in das Spektrometer geführt.

Für die Messung der spannungsabhängigen Lichtemission der OLEDs wurde eine mit einer kalibrierten Referenz-LED ausgestatteten *Ulbrichtkugel Typ 819D* der Firma *Newport* in einer Glovebox verwendet. Durch eine für jedes eingebaute Bauteil durchgeführte Kalibrationsmessung des Photostroms mit der Referenz-LED und unter Berücksichtigung des Emissionsspektrums der OLED konnte aus dem Ergebnis die externe Quanteneffizienz berechnet werden. Angetrieben und ausgelesen wurden dabei alle Ströme und Spannungen mit den HP-4145A (s. o.).

In allen Fällen, in denen die Ulbrichtkugel nicht verwendet werden konnte, wurde eine *Photodiode Typ BPW 34* der Firma *Osram* verwendet.

Im Messaufbau für die winkelabhängige Emission kamen drei baugleiche *Photodioden Typ BPW 34B* der Firma *Siemens* zum Einsatz. Diese wurden auf einer Kreisbahn um die leuchtende OLED geführt. Die Photodioden sind in dem System in einem Winkel von 45° zueinander befestigt und können zusammen die Emission der Faser in einem Raumwinkel von 250° erfassen. Der aktuelle Winkel wird während der Messung über ein Potentiometer ausgelesen. Eine schematische Zeichnung der Anordnung ist zusammen mit einem Foto des Messaufbaus in Abbildung 3.9 gezeigt. Eine Abdeckung des gesamten Umfangs von 360° war wegen der Auflage und Kontaktierung der Faser nicht möglich.

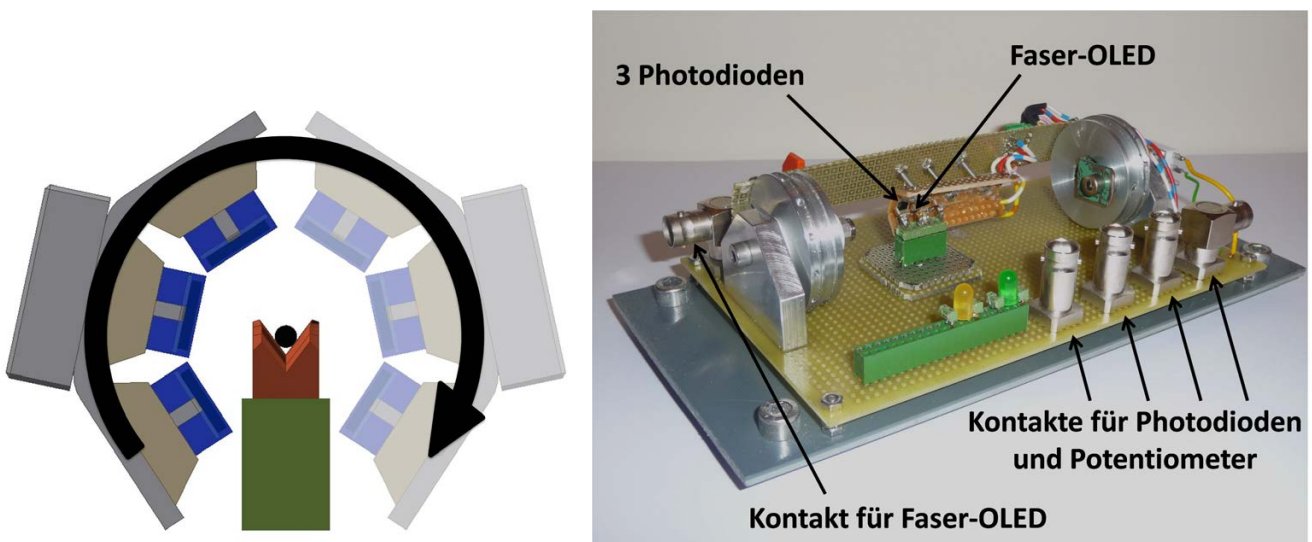


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der winkelabhängigen Emissionsmessung und Foto des Messaufbaus. Die Photodioden stehen im 45° Winkel zueinander und werden auf einer Kreisbahn um 160° um die zentrale Faser geführt. Damit ist ein Messbereich von 250° abgedeckt. Der aktuelle Winkel wird über ein Potentiometer ausgelesen.

4 Planung und Bau der Faserbeschichtungsanlage

Die in dieser Arbeit eingesetzte Faserbeschichtungsanlage musste erst entwickelt werden, weil eine solche Anlage weder ganz, noch in Teilen käuflich zu erwerben ist. Lediglich einzelne Komponenten wie Motoren, Hubmagnete und Zahnräder wurden fertig gekauft. In diesem Kapitel wird beschrieben, wie sich die Planung der übrigen Teile der späteren Anlage aus den gegebenen Anforderungen und der gewünschten Funktionalität entwickelt hat. Außerdem werden die aus der Planung resultierenden Konzepte und Zeichnungen vorgestellt und die Funktionen der fertigen Anlage erläutert.

4.1 Anforderungen

Gemäß dem Ziel dieser Arbeit sollten auf Fasern rotationssymmetrische Halbleiterbauteile aufgebracht werden. Die zu planende Anlage wurden dabei aus den bereits bekannten Prozessen zur Herstellung flacher Bauteile abgeleitet. Die folgenden Abschnitte beschreiben die bei der Planung zu berücksichtigenden zusätzlichen Anforderungen. Grundsätzlich sollten so viele Fasern wie möglich gleichzeitig beschichtet werden können, um viele Vergleichswerte pro Experiment zu erhalten.

4.1.1 Handhabung der Fasersubstrate

Fasern haben, anders als Glasscheiben oder Wafer, naturgemäß keine Rückseite. Sie müssen also an unkritischen Stellen, wie an den Kanten oder an gezielt unbeschichteten Stellen, aufliegen (vgl. Abbildung 4.1). Dies musste berücksichtigt werden, denn auch nach der Beschichtung in der Anlage ist eine einfache, adäquate Möglichkeit zur Lagerung erforderlich. Außerdem sind Fasern bei dünnen Durchmessern sehr flexibel. Daher muss eine Fixierung in der Anlage nicht nur für eine ausreichende Positionierung sorgen, sondern auch ein Durchhängen der Fasern verhindern, z. B. durch eine geringe Zugspannung.



Abbildung 4.1: Lagerung von beschichteten Fasern. Die Auflage muss außerhalb der aktiven Bereiche (rot) erfolgen, z. B. an den Kanten (grün) oder zusätzlich in freien Bereichen (gelb). Um ein Durchhängen zu vermeiden, kann eine Zugspannung (orange) an den Kanten nötig sein.

4.1.2 Einschränkungen durch das Beschichtungsverfahren

In der Faserbeschichtungsanlage sollten Substrate mit organischen Halbleitern und Metallen beschichtet werden. Dies sollte mittels Widerstandsverdampfen in einer Vakuumkammer erfolgen, analog zu den anderen Systemen der Arbeitsgruppe. Der hierbei erzeugte Teilchentransport in der Gasphase ist von der Quelle zum Substrat gerichtet, sodass nur zur Quelle gerichtete Flächen beschichtet werden. Um die Schichtbildung auf zylindrischen Substraten zu überprüfen, wurden Fasern in einen Halter für flache Substrate eingelegt und einseitig bedampft. Hierfür wurden auf einer Schattenmaske Glasstäbe mit einem Durchmesser von 800 μm befestigt und Polymerfasern mit Durchmessern von 500 μm und 250 μm quer darübergelegt oder teilweise verflochten. In Abbildung 4.2 ist das verwendete Fasernetzwerk schematisch dargestellt. Durch das Überlappen der Fasern konnte bei diesem Experiment gleichzeitig die Strukturierung von Fasern mittels Schattenmaske getestet werden.

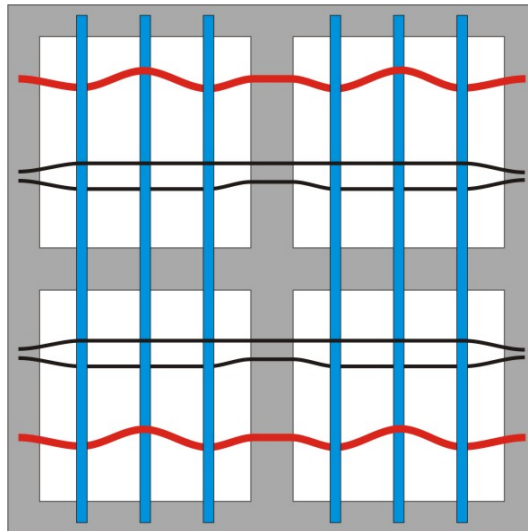


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Fasernetzwerks für die Überprüfung der gerichteten Beschichtung von nicht rotierten Fasersubstraten. Auf eine als Basis verwendete Schattenmaske (grau) wurden die 800 μm dicken Glasstäbe (blau) aufgeklebt und die Polymerfasern eingeflochten (rot: \varnothing 500 μm , schwarz: \varnothing 250 μm).

Die ganze Anordnung wurde zunächst von einer Seite mit 100 nm Gold bedampft. Anschließend wurde das Fasernetzwerk gewendet und die andere, nun unten liegende Seite mit 100 nm Aluminium bedampft. Es wurden zwei verschiedene Metalle gewählt, um einen Materialkontrast für die Charakterisierung zu erzeugen. Ein Test mit einem Multimeter ergab, dass kein elektrischer Kontakt zwischen den beiden Metallen vorhanden war. Eine Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop bestätigte, dass die beiden Metalle nicht im Kontakt waren. Abbildung 4.3 zeigt REM-Aufnahmen eines 800 μm Glasstabes und einer 500 μm Polymerfaser. In beiden Fällen ist ein unbeschichteter Bereich zwischen den beiden Metallen erkennbar. Dies zeigt, dass tatsächlich nur die zur Verdampferquelle zeigenden Flächen bedampft wurden. Aus diesem Experiment

wurde geschlossen, dass die Fasern über den Quellen anzuordnen und um die eigene Achse zu rotieren sind, um eine gleichmäßige Schichtbildung zu gewährleisten. Eine Beschichtung über der Quelle parallel hängender Fasern wurde daher verworfen.

Gleichzeitig konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass die Strukturierung von Fasern mittels Schattenmasken zumindest für statische Anordnungen grundsätzlich möglich ist. Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, wurden die quer liegenden Fasern scharf abgebildet. Für die Planung der Anlage wurde daher eine Anordnung angestrebt, bei der sich die Faser nicht relativ zur Schattenmaske bewegt.

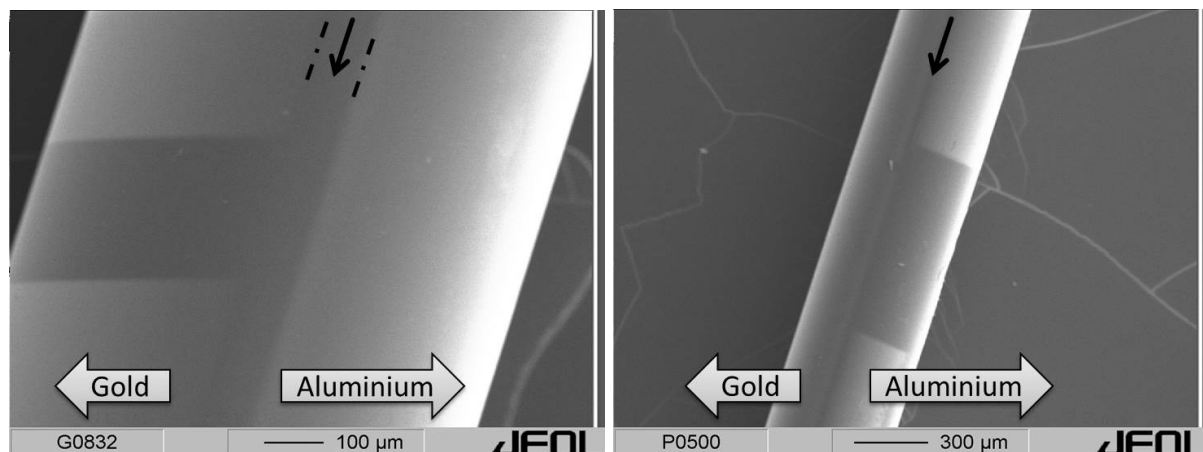


Abbildung 4.3: REM Aufnahme von Fasersubstraten, welche einseitig mit Gold und aus entgegengesetzter Richtung mit Aluminium beschichtet wurden. **Links:** 800 µm dicker Glasstab. Der freie Bereich in der linken Goldschicht wurde mit einer 250 µm Faser teilweise abgeschattet. **Rechts:** 500 µm Polymerfaser. Hier wurde der freie Bereich in der rechts liegenden Aluminiumschicht mit einer 800 µm Faser abgeschattet. Bei beiden Fasern ist ein nicht beschichteter Bereich zwischen den beiden Seiten zu erkennen.

4.1.3 Abschirmung von Umgebungseinflüssen

Wie bereits beschrieben sind organische Halbleiterbauteile oftmals anfällig gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Bereits während ihrer Herstellung muss eine Abschirmung von Luft durch die Vakuumkammer gewährleistet sein. Die Messung und Charakterisierung der Bauteile findet in einer Glovebox unter inerter Atmosphäre statt. Um den Transport der Bauteile aus der Beschichtungsanlage zur Glovebox zu realisieren, sind alle Vakuumsysteme in der Arbeitsgruppe mit einem Shuttle-System ausgerüstet. Hierbei wird eine verschließbare Transportvorrichtung (Shuttle) angeflanscht, in welche der Probenhalter mit den fertigen Bauteilen überführt und worin er dann transportiert werden kann. Für die rotierende Halterung der Fasersubstrate ergab sich daraus, dass eine Übergabe durch den Anschlussflansch (Load-Lock) möglich sein muss. Da mehrere Fasern gleichzeitig beschichtet werden sollten, kam nur ein System in Frage, bei dem alle Fasern gemeinsam in einem Probenhalter eingebaut werden. Der Antrieb der Rotation

musste folglich elektrisch oder mechanisch entkoppelbar sein, um die Übergabe in das Shuttle und den Transport zur Glovebox zu ermöglichen. Weil eine elektrische Entkoppelung immer offene Kontaktflächen voraussetzt, könnten diese im Beschichtungsprozess durch abgeschiedene Materialschichten (insbesondere Metallschichten) beeinflusst werden. Also wurde für die Anlage eine mechanische Entkopplung bevorzugt, bei der alle elektrischen Verbindungen abgeschlossen realisiert werden können. Die Vakuumsysteme und Gloveboxen in der Arbeitsgruppe sind mit Load-Lock-Systemen ausgestattet, welche ISO-K 100 Flansche verwenden. Die neue Anlage sollte entsprechend ausgelegt werden. Folglich war die Größe des Probenhalters durch den Flanschdurchmesser (102 mm Innendurchmesser für ISO-K 100) limitiert.

4.2 Zeichnungen und Umsetzung

Die Umsetzung der im vorherigen Abschnitt besprochenen Anforderungen wurde zunächst als 3D-CAD-Modell mit der Software „Autodesk Inventor 2011“ entworfen und anschließend in der Werkstatt des Fachbereichs gefertigt. Dank dieser Vorgehensweise war es möglich, unterschiedliche Konzepte am Computer zu entwerfen und dann die Sinnvollsten auszuwählen. Im Folgenden werden die Komponenten der gefertigten Anlage gezeigt und in ihrer Auslegung beschrieben.

4.2.1 Ausgangspunkt: Vakuumkammer HHV-Auto306

Für das Projekt stand eine *Vakuumkammer Typ Auto306 der Firma HHV Limited* zur Verfügung. Das Vakuumsystem ist mit einer Turbomolekularpumpe (250 l/s, Edwards) für das Hochvakuum und einer Drehschieberpumpe (14.3 m³/h, Edwards) für das Vorvakuum ausgerüstet. Damit wird im evakuierten Zustand ein Basisdruck von 5×10^{-7} mbar realisiert. Zum schnelleren Abpumpen ist das System mit einer Kältefalle ausgestattet, die mit flüssigem Stickstoff befüllt wird. Dadurch kann die Zeit für das Abpumpen auf einen Druck $< 10^{-5}$ mbar auf weniger als 30 Minuten verkürzt werden. Im Kammerinneren hat das System einen Quellteller, der in situ einen Wechsel zwischen vier Quellen erlaubt. Die Bestimmung der Beschichtungsrate erfolgt mittels Schwingquarz (Inficon). Abbildung 4.4 zeigt die Vakuumkammer und eine Innenansicht auf den Probenteller. Die Kammer ist halbzyklindrisch mit einem Durchmesser von ca. 350 mm und einer Höhe von ca. 400 mm. Bereits in der Fertigung wurde sie mit einem ISO-K 100 Flansch für das spätere Load-Lock ausgerüstet. Für eine zentrische Position des Probenhalters wurde die Lage des Flansches mittig zur Vakuumkammer geplant. Der nutzbare Raum für Faserhalterung, Rotation und Maskensystem war durch die freie Höhe über dem Schwingquarz auf ca. 200 mm limitiert. Der Mittelpunkt des Flansches liegt 100 mm unterhalb des Kammerdeckels und damit genau mittig im freien Bereich.

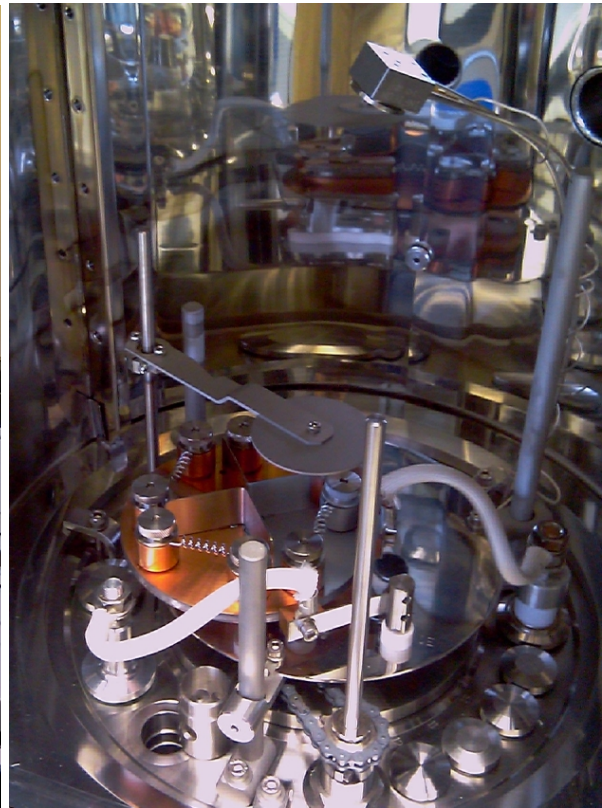
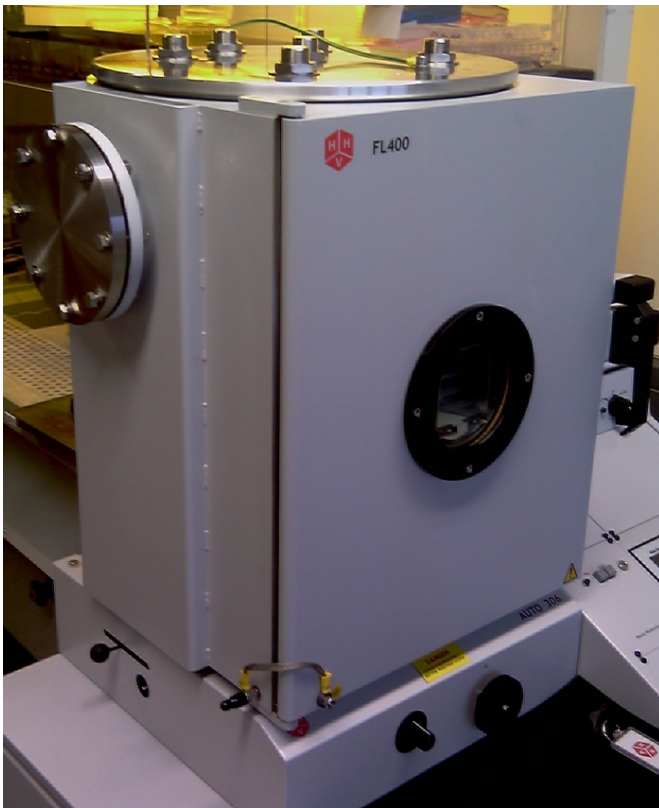


Abbildung 4.4: Vakuumkammer des HHV-Auto306-Verdampfers im Lieferzustand. **Links:** Außenansicht. Der ISO 100 Flansch für das Load-Lock ist noch blind geflanscht. **Rechts:** Kammerinneres. Aufsicht des Tellers mit den vier Verdampferquellen. Oberhalb ist der Schwingquarz zur Schichtdickenmessung zu sehen.

4.2.2 Faserhalterung und Rotation

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, sollten sich die Fasern relativ zu einer davorliegenden Schattenmaske, abgesehen von der Rotation um die eigene Achse, nicht bewegen. Hierfür wurde der Probenhalter so ausgelegt, dass die Fasern bei zentrischer Rotation nebeneinander und auf konstantem Abstand zur Verdampferquelle gehalten werden. Um eine gleichmäßige und synchrone Rotation zu gewährleisten, wurde der Rotationsantrieb mit einem gemeinsam über alle Fasern laufenden Schneckengetriebe ausgelegt. Da die zu dem Zeitpunkt kleinsten kommerziell erhältlichen Schneckenräder einen Durchmesser von 9,2 mm (Details in Tabelle 4.1) hatten, beträgt der Faserabstand 10 mm, um ein Verkanten benachbarter Achsen zu vermeiden. Unter Berücksichtigung der Lager und des antreibenden Zahnrads wurden nur fünf Fasern in dem Faserhalter vorgesehen, um genügend Spielraum innerhalb des ISO-K 100 Flansches zu haben. Die Übergabe des Faserhalters über das Load-Lock wurde, wegen guter Erfahrungen in den anderen Systemen, mit einem Gabelsystem ausgelegt. Demzufolge hat der Faserhalter zwei Einlässe in den Seiten zum Aufnehmen der Gabelarme. Abbildung 4.5 zeigt das 3D-Modell des Halters in Auf- und Untersicht.

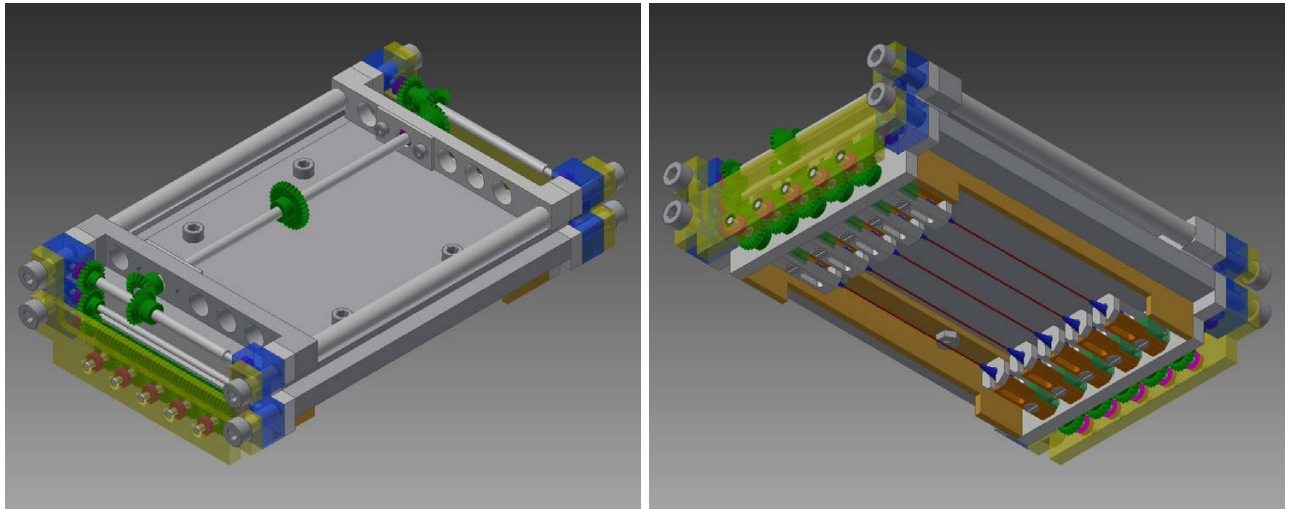


Abbildung 4.5: Auf- und Untersicht des Faserhalters im 3D-Modell zeigen die Zahnräder der Antriebsübersetzung (grün) sowie die eingespannten Fasern (rot). Zur besseren Anschauung sind weitere Komponenten eingefärbt oder transparent. Material: Edelstahl, Messing, PTFE. Abmessungen: 31 mm x 80 mm x 132 mm.

Der Rotationsantrieb erfolgt über eine mittig angetriebene Achse, die gleichzeitig die Rotation auf beiden Seiten antreibt. Damit wird ein gegenseitiges Verdrehen der Faserenden verhindert. Das Schneckengetriebe für den Antrieb kann für die Übergabe durch Abheben entkoppelt werden (s. Abschnitt 4.2.4). Zur besseren Veranschaulichung ist das Getriebe des Rotationsantriebs in Abbildung 4.6 noch einmal freigeschnitten dargestellt. Das gesamte Getriebe hat eine Übersetzung von 450:1. Die Kennwerte und Abmessungen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

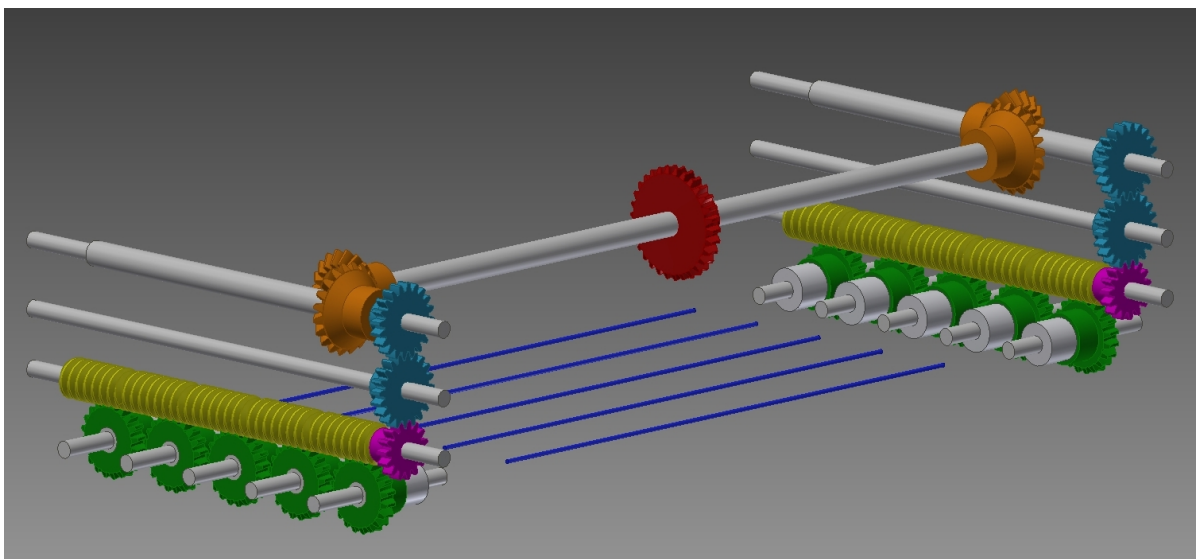


Abbildung 4.6: Freigeschnittenes Getriebe des Faserantriebs im Faserhalter mit einer Gesamtübersetzung von 450:1. Von dem zentralen Schneckenrad (rot) kann die Antriebsschnecke durch Abheben entkoppelt werden. Details zu den verwendeten Komponenten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Verwendete Zahnräder im Getriebe des Faserhalters (Messing, Höhn Modellbau). Zur besseren Veranschaulichung ist die im 3D-Modell für die Bauteile verwendete Farbe mit eingetragen.

Typ	Modul	Zähne / Steigung	Farbe in 3D-Modell
Schneckenrad	0,4	Z 30	Rot
Schneckenrad	0,4	Z 20	Grün
Schnecke	0,4	1 mm	Gelb
Kegelrad	0,5	Z 20	Orange
Stirnzahnrad	0,4	Z 20	Türkis
Stirnzahnrad	0,4	Z 15	Magenta

4.2.3 Faserfixierung

Bei der Fixierung der Fasern im Faserhalter musste auf eine genaue Positionierung der Faser entlang der Rotationsachse geachtet werden. Eine Abweichung würde einen Axialschlag in der Faserrotation verursachen. Dadurch würde die Genauigkeit bei der Strukturierung mittels Schattenmaske reduziert, da ein größerer Abstand zur Faser eingehalten werden müsste, um Beschädigungen zu vermeiden. Prinzipiell ließe sich das zentrische Einspannen der Fasern auch mit einem Spannfutter mit drei Spannbacken (ähnlich einem Bohrfutter) erreichen. Aber nicht nur die Größenlimitierung (Durchmesser < 10 mm, s. vorheriger Abschnitt), sondern vor allem die Handhabung beim Einspannen der Fasern wäre problematisch. Es fehlte eine sinnvolle, einfache Möglichkeit, beim Einspannen eine ausreichende Spannung flexibler Fasern zu gewährleisten, um ein Durchhängen zu vermeiden. Zusätzlich zeigte sich, dass es beim Einklemmen von Glasfasern an den geklemmten Kanten zu einer Überlastung kommt, die einen Bruch der Faser hervorrufen kann.

Stattdessen wurden die Faserenden in eine anschließend im Faserhalter zu fixierende Fixierhilfe eingeklebt. Hierbei erwiesen sich Pipettenspitzen als besonders geeignet, da sie selbst rotations-symmetrisch sind. Die mittige Öffnung kann durch Zuschneiden einfach dem Faserdurchmesser angepasst werden. Zudem können Pipettenspitzen leicht in runde Öffnungen eingelegt werden und zentrieren sich dank ihrer Form selbst. Im Faserhalter wird dies für die Fixierung der Fasern ausgenutzt. Abbildung 4.7 zeigt die Faserfixierung in einer Explosionsansicht. Die beidseitig eingeklebte Faser wird dabei zunächst auf einer Seite in die feste Aufnahme eingelegt. Dann wird die Aufnahme der Gegenseite eingefädelt und mit der Schraube fixiert. Um Stauchung und Durchhängen zu vermeiden, ist beim Einkleben auf eine exakte Länge zu achten.

Um diese Exaktheit zu realisieren, wurde eine Vorrichtung zum Einkleben gebaut, bei der die Länge mittels Mikromanipulator genau eingestellt werden kann. Das Modell dieser Vorrichtung ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Zuerst werden die Fasern an einem Ende eingeklebt. Die anderen Faserenden werden in eine Pipettenspitze eingefädelt und können über eine Spannrolle auf Zugspannung gebracht werden. Die Spannung ist wichtig, um ein Durchhängen während des

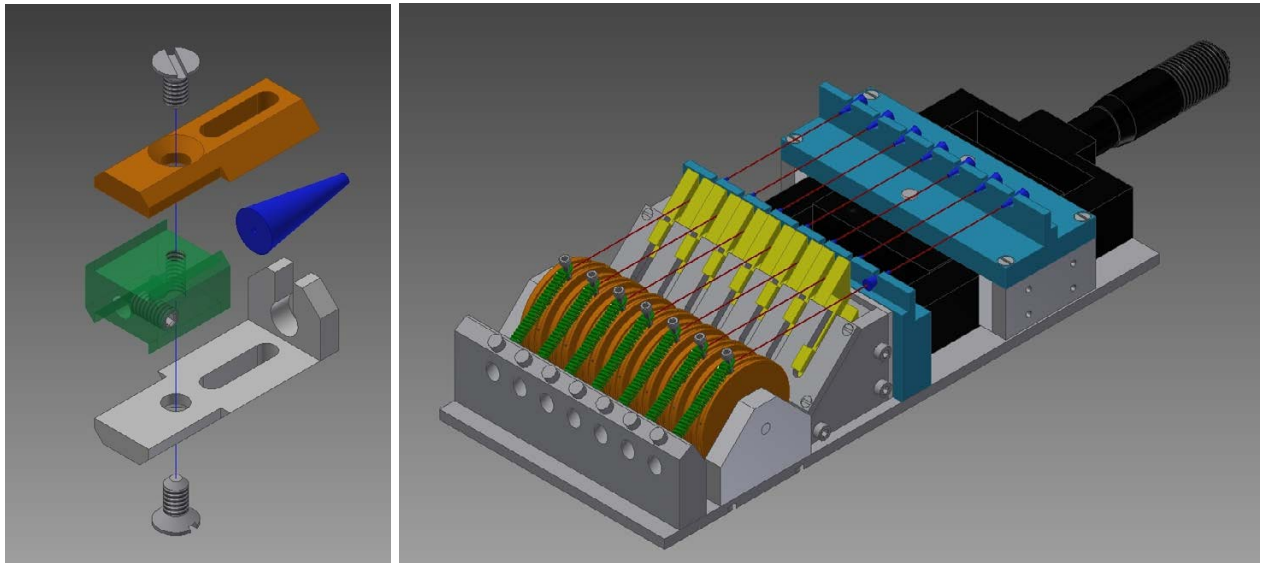


Abbildung 4.7: Links: Explosionsdarstellung der Faserfixierung. Das Faserende wird in eine Pipettenspitze (blau) eingeklebt. Eine entsprechend geformte Aufnahme mit runder Öffnung (grau) hält die Spitze in Position. Um die zentrisch zur Rotationsachse fixierte Faser gegen Durchhängen zu sichern, muss sie auf exakte Länge eingeklebt werden. Material: Edelstahl. Abmessungen: 8 mm x 8 mm x 20 mm. Rechts: 3D Modell der Vorrichtung zum Einkleben der Fasern mit exakter Länge in Pipettenspitzen. Zu sehen sind der Mikromanipulator zur Längeneinstellung (schwarz), die Aufnahmen (türkis) für die Pipettenspitzen (blau), Fixierung der Pipettenspitzen (gelb) und die Spannräder (orange), die durch Zugfedern (grün) eine Zugspannung auf die Fasern (rot) geben. So wird das Durchhängen der Fasern beim Erstarren des Klebers verhindert. Material: Edelstahl, Aluminium, PTFE. Abmessungen: 52 mm x 100 mm x 300 mm.

Aushärtens des anschließend eingefüllten Klebers zu vermeiden. Beim Einkleben haben sich hochviskose Kleber (z. B. Araldit, Zweikomponenten-Epoxidkleber) oder schnell aushärtende Kleber (z. B. Heißkleber) bewährt. Kleber, die durch Reaktion mit Luft (Sauerstoff oder Wasser) aushärten, z. B. klassischer Sekundenkleber, eignen sich nicht, da sie durch die Abschirmung der Pipettenspitze auch nach über 48 Stunden noch nicht vollkommen fest sind.

4.2.4 Aufnahme für Faserhalter und Rotationsantrieb

In der Aufnahme innerhalb der Vakuumkammer wird der Faserhalter auf Führungsschienen gelagert und der Rotationsantrieb über einen Hubmechanismus angekoppelt. Die Aufnahme selber wird an einer Drehdurchführung befestigt, die sich mittig im Deckel der Vakuumkammer befindet. Hierdurch ist ein Drehen der gesamten Aufnahme möglich. Auch nach der Installation in der Kammer bleiben somit alle Seiten für Wartungszwecke zugänglich. Abbildung 4.8 zeigt die Aufsicht des 3D-Modells der Aufnahme. Die Führungsschienen sind vorne aufgeweitet um das Einführen des Halters bei geringen Abweichungen, wie z. B. Durchhängen des Transferarms, zu erleichtern.

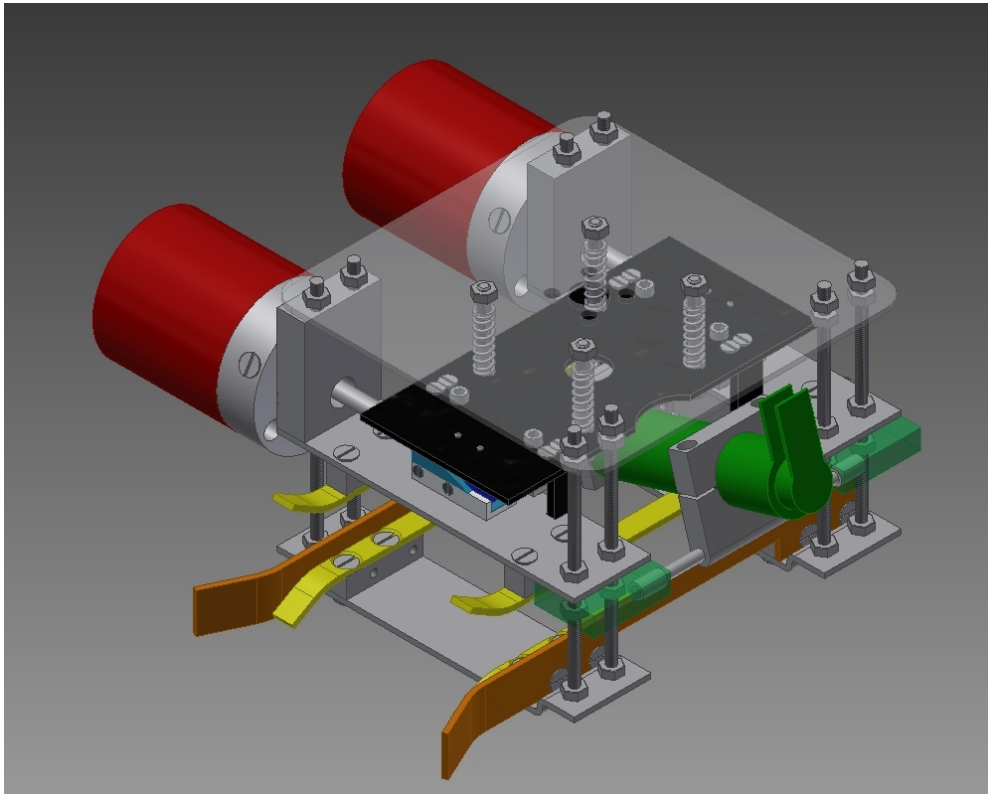


Abbildung 4.8: Aufsicht auf das 3D-Modell der Aufnahme für den Faserhalter mit den Führungsschienen zum Einführen und zur Lagerung des Faserhalters (gelb/orange), dem Motor für die Rotation (grün), dem zentralen Hubelement zur Entkopplung des Motors und der Halterfixierung (schwarz), den beiden Hubmagneten (rot) sowie den davon bewegten Hubkeilen (blau, teilweise verdeckt). Zur besseren Veranschaulichung sind die obere als Aufhängung dienende Platte sowie weitere Komponenten transparent dargestellt. Material: Edelstahl, Messing, PTFE. Abmessungen: 96 mm x 177 mm x 230 mm.

Zwei optische Sensoren an der Rückseite der Aufnahme überprüfen, ob der Faserhalter ganz eingeschoben ist und ob die Rotation des Faserantriebs erfolgreich angekoppelt wurde. Der Antrieb erfolgt über einen auslesbaren Schrittmotor (EC-max 22, 4,4:1 Getriebe, Maxon Motor). Für das Bedampfen ist die Aufnahme im Bereich der Fasern nach unten hin offen. Da die Antriebsschnecke sich mit bis zu 2000 U/min dreht, muss sie mit ausreichender Haltekraft gegen Durchrutschen gesichert werden. Es zeigte sich, dass hierfür eine Kraft von ca. 12 N benötigt wird. Dies ist in der Aufnahme durch vier Druckfedern gewährleistet. Der Hubmechanismus zum Entkoppeln des Antriebs wird über zwei *Hubmagneten Typ RM 050 W der Firma Kuhnke* ausgelöst. Aufgrund des begrenzten Raums wurde der Hub nicht direkt, sondern über zwei von den Hubmagneten seitlich eingeschobenen Keilen umgesetzt. Zur Reibungsminimierung wurden alle Flächen um den Keil mit Teflon ausgelegt. Bei der Ankopplung des Antriebs wird der Faserhalter über den Hub mit Positionierstiften in der Aufnahme fixiert. Die Funktion des Mechanismus ist in Abbildung 4.9 am 3D-Model dargestellt.

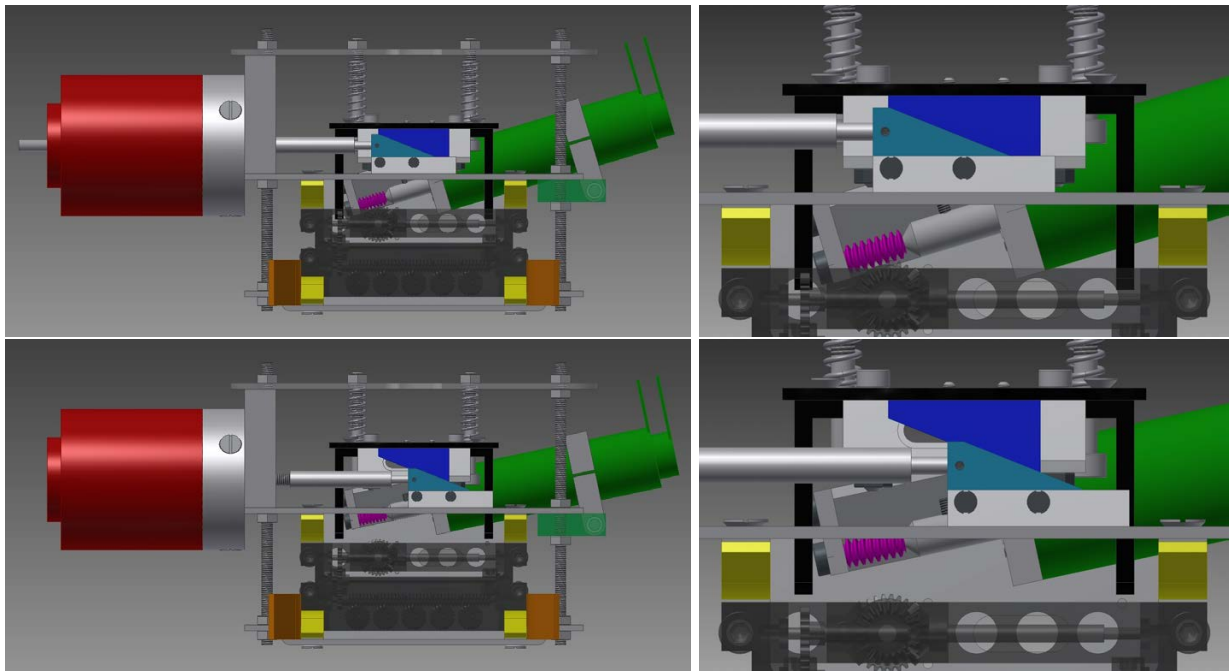


Abbildung 4.9: Hubmechanismus, jeweils rechts mit Detailansicht. **Oben:** Geschlossener, unbestromter Zustand. **Unten:** Angehobener Zustand mit aktiven Hubmagneten. Zu erkennen ist das Anheben der Halterfixierung (schwarz) durch Vorschub der Hubkeile (türkis) unter den Gegenkeilen aus Teflon (blau). Damit wird das An-/Entkoppeln der Antriebsschnecke (magenta) und das Fixieren/Freigeben des Faserhalters (dunkelgrau) durch die Positionierstifte der Halterfixierung ermöglicht. Zu besserer Sichtbarkeit der Zahnräder ist der Faserhalter transparent dargestellt.

4.2.5 Vakuumschleuse und Shuttlesystem

Für das Load-Lock ist die Vakuumschleuse an der Vakuumkammer mit einem einfachen ISO-K 100 Zwischenstück erweitert. Dieses ist mit einem separaten Anschluss mit einer eigenen Vorvakuumpumpe und der Stickstoffleitung verbunden. So kann der Anflanschbereich vor dem Shuttle, oder das Shuttle selbst, mit inertem Stickstoff gespült und abgepumpt werden. Abbildung 4.10 zeigt eine Aufnahme der Anlage mit angeflanschem Shuttle.

Das Shuttle für den Proben transfer wurde in Anlehnung an bestehende Systeme in der Arbeitsgruppe geplant und gefertigt. Es besteht aus einem ISO-K 100 Reduzierkreuz mit zwei mittigen KF 40 Flanschen. Auf einer Seite ist eine Lineardurchführung über ein Reduzierstück (KF 40 Flansch) abgeschlossen. Die Lineardurchführung (VACOM) führt eine Stange mit 15 mm Durchmesser, an deren Ende die Gabel für den Transfer des Faserhalters befestigt ist. Sie ist mit zwei O-Ringen abgedichtet. Dabei ist der Durchmesser der Stange groß gewählt, damit sie steif genug ist, um nicht wegen des 800 g schweren Faserhalters durchzuhängen. Zusätzlich musste eine Verkantung und ein hieraus resultierendes Leck an der Durchführung verhindert werden. Dazu wurde ein zweites Lager als bewegliche Achsentlastung in das Shuttle integriert. Dieses ist an einer Teleskopschiene angebracht und wird beim Einschleusen mit ausgefahren. So wird die

Hebelwirkung auf beide Lager minimiert. Die Höhe der Teleskopschiene wird mittig mit einer in einen der KF 40 Flansche integrierten Flanschschraube und der Winkel mit einem verstellbaren Gegenlager am Ende der Schiene justiert.

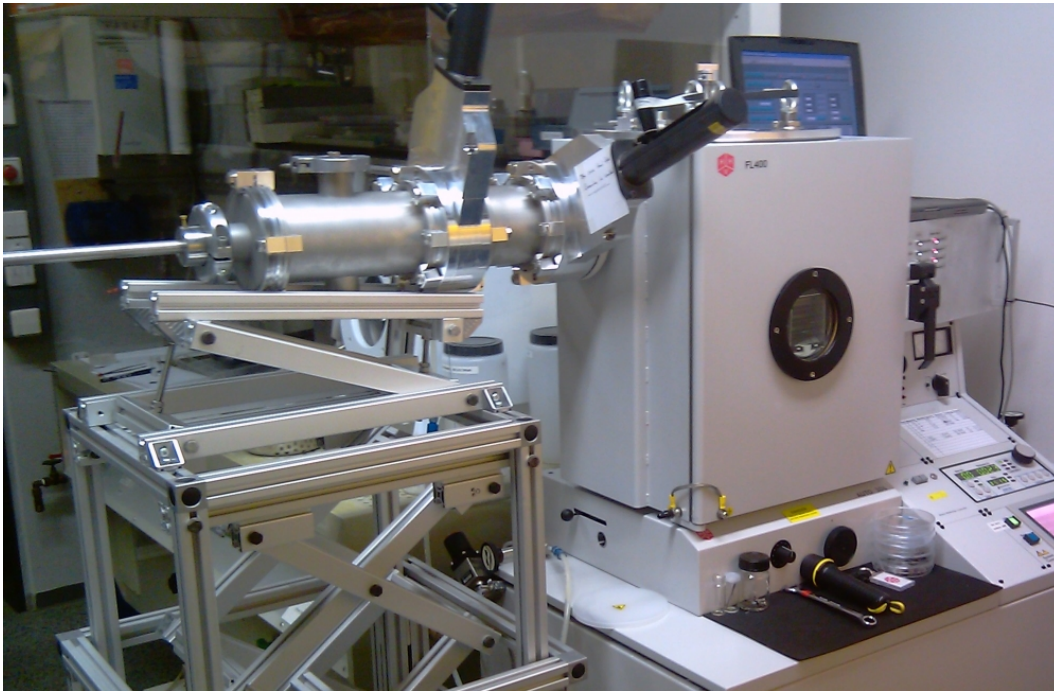


Abbildung 4.10: An der Vakuumkammer angeflanshtes Shuttle, das auf dem fahrbaren und höhenverstellbaren Unterbau gelagert ist.

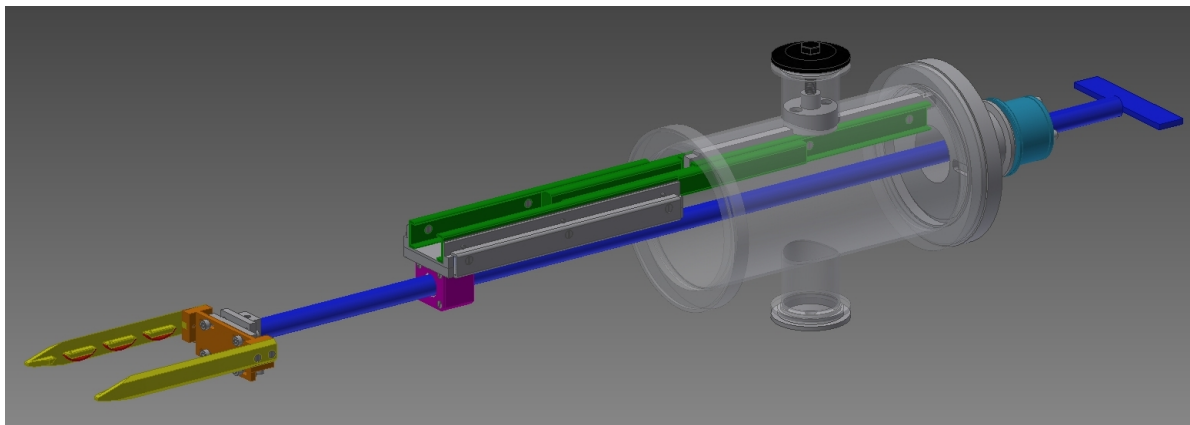


Abbildung 4.11: Aufsicht auf das 3D-Modell des Shuttles zum Einbringen des Faserhalters über die Vakuumschleuse. Der tragende Stab (blau) ist durch die Lineardurchführung (türkis) nach außen abgedichtet. Blattfedern (rot) an der Gabel (gelb/orange) sorgen für ausreichenden Halt des Faserhalters. Ein zweites Lager (magenta) wird mit einer Teleskopschiene (grün) mit ausgezogen und verhindert so ein Verkatzen des Stabs. Höhe und Winkel werden mit einer Flanschschraube (schwarz) und einem verstellbaren Gegenlager (hier nicht sichtbar) eingestellt. Zur besseren Veranschaulichung ist der Shuttle-Körper transparent und das zugehörige Ventil nicht dargestellt. Material: Edelstahl, Federstahl, Aluminium, PTFE, Viton. Abmessungen: 130 mm x 204 mm x 918 mm.

Die Gabel ist mit sechs Blattfedern (drei pro Seite) ausgestattet, um ein Abrutschen des Faserhalters, insbesondere beim Ausschleusen, zu verhindern. Sie kann durch eine entsprechende Befestigung azentrisch zur Achse der Lineardurchführung positioniert werden, um Ungenauigkeiten auszugleichen (± 7 mm horizontal, ± 5 mm vertikal). Ein manueller Vakuumschieber (12140-PA03, VAT Vacuumvalves AG) schließt das Shuttle ab. Abbildung 4.11 zeigt die Aufsicht auf das 3D-Modell des Shuttles. Das beschriebene Shuttle ist wegen seiner Größe und der zusätzlichen für die Achsentlastung benötigten Teile zu schwer für den Handgebrauch. Deshalb wurde ein fahrbarer und höhenverstellbarer Unterbau konstruiert. Dieser ist in Abbildung 4.10 mit gezeigt. Die Höhenverstellung ist hierbei nötig, um die Anflanshhöhe an das jeweilige System (Verdampfer, Glovebox) anzupassen.

4.2.6 Maskensystem

Zur Strukturierung der aufgedampften Schichten wurde die Anlage mit einem Maskensystem ausgestattet. Damit können Schattenmasken in situ gewechselt werden. Mit vier Masken enthält das Maskensystem genug Masken für alle erforderlichen Bedampfungsschritte der Herstellung von OLEDs (Anode, Halbleiter, Kathode) und OFETs (Transistorkanal) und der Wechsel der Masken kann im Vakuum erfolgen. So wird das Risiko vermieden, dass die aufgedampften Schichten versehentlich der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt werden.

Das realisierte System besteht aus einem Maskenmagazin, aus dem ein Greifarm die gewünschte Maske auswählt und unter den Fasern positioniert. Dabei sind die Masken auf Schlitten montiert, welche auf Rollen laufen, und können, durch eine Schiene geführt, unter den Faserhalter gefahren werden. Die gewünschte Maske wird über die vertikale Position des Magazins ausgewählt, das über eine Kugelgewindestange angetrieben wird. Dabei wird die genaue Position zunächst über einen Referenzschalter kalibriert und kann anschließend über den antreibenden Schrittmotor (EC-max 30, 86:1 Getriebe, Maxon Motor) eingestellt werden. Für eine stabile Führung ohne Verkippen des Magazins sorgen 2 x 2 Linearkugellager, die auf festen Führungsstangen parallel zur Antriebswelle laufen. Optische Sensoren am Magazin überprüfen die Anwesenheit der Masken. Magneten verhindern ein Herausrutschen der Maskenschlitten. Die Magneten sind dabei ausreichend schwach ausgelegt, um ein gezieltes Herausfahren nicht zu behindern. Abbildung 4.12 zeigt eine Detailansicht des beschriebenen Maskenmagazins in der Aufsicht auf das 3D-Modell des gesamten Maskensystems.

Der Greifer, der die Masken aus dem Magazin fährt, basiert auf einem bistabilen Hubmagneten, der eine Gabel mit zwei Positionsstiften in die entsprechenden Öffnungen der Maskenschlitten einführen kann. Für die exakte Positionierung der Schlitten ist die Gabel passgenau zu den Öffnungen gefertigt. Für die horizontale Verschiebung der Masken ist der Hubmagnet auf einem Lineartisch befestigt, der mit einem Schrittmotor (EC-max 22, 84:1 Getriebe, Maxon Motor) über eine Kugelgewindestange angetrieben wird. Ein Taster vor der Position des Maskenmagazins

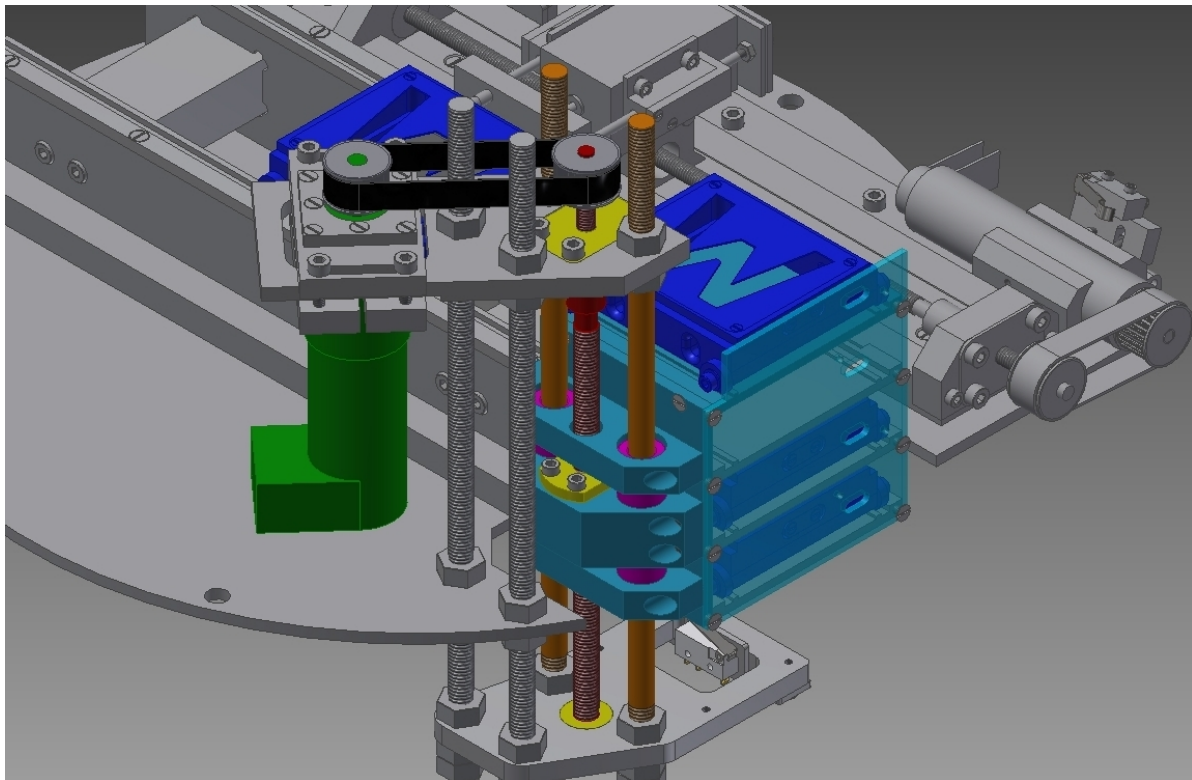


Abbildung 4.12: Detailansicht des Magazins des Maskensystems. Die Position des Maskenmagazins (türkis) wird über die Kugelgewindestange (rot mit gelben Lagern) eingestellt und mittels Zahnriemen (schwarz) über den Schrittmotor (grün) angetrieben. Dabei ist das Magazin mit Linearkugellagern (magenta) an zwei Führungsstangen (orange) gegen Verkippen gesichert. Material: Edelstahl, Aluminium. Abmessungen: 245 mm x 330 mm x 331 mm.

überprüft die Stellung des Hubmagneten, um das Verfahren des Magazins mit eingeführter Gabel und damit eine Beschädigung des Systems zu verhindern. Die genaue Position des Greifers wird analog zum Maskenmagazin mit einem Referenzschalter kalibriert und anschließend über den Schrittmotor eingestellt. Da die Kalibration aus nicht geklärten Gründen manchmal den Referenzschalter ignoriert, verhindert ein dahinter positionierter Notschalter ein Überfahren des Lineartischs. Die Fehlerursache wird in der Steuerkarte für den Schrittmotor vermutet, konnte aber bisher nicht genauer spezifiziert werden. Abbildung 4.13 zeigt eine Detailansicht der beschriebenen Maskenpositionierung in der Aufsicht auf das 3D-Modell des gesamten Maskensystems. Das Maskensystem hat durch die genaue Regelung der Position der Maske eine besondere Eigenschaft. Es ermöglicht beim Bedampfen eine mit der Rotation der Fasern synchronisierte Bewegung der Masken. Hierdurch ist die Abbildung dreidimensionaler Strukturen auf der Faser möglich. Ein Beispiel hierfür ist eine Maske mit einem zur Faserrichtung diagonal liegenden Spalt, der bei entsprechender Synchronisation eine Helix auf der Faser abbildet. Dies wird in Kapitel 5.2.2 anhand von Experimenten im Detail beschrieben.

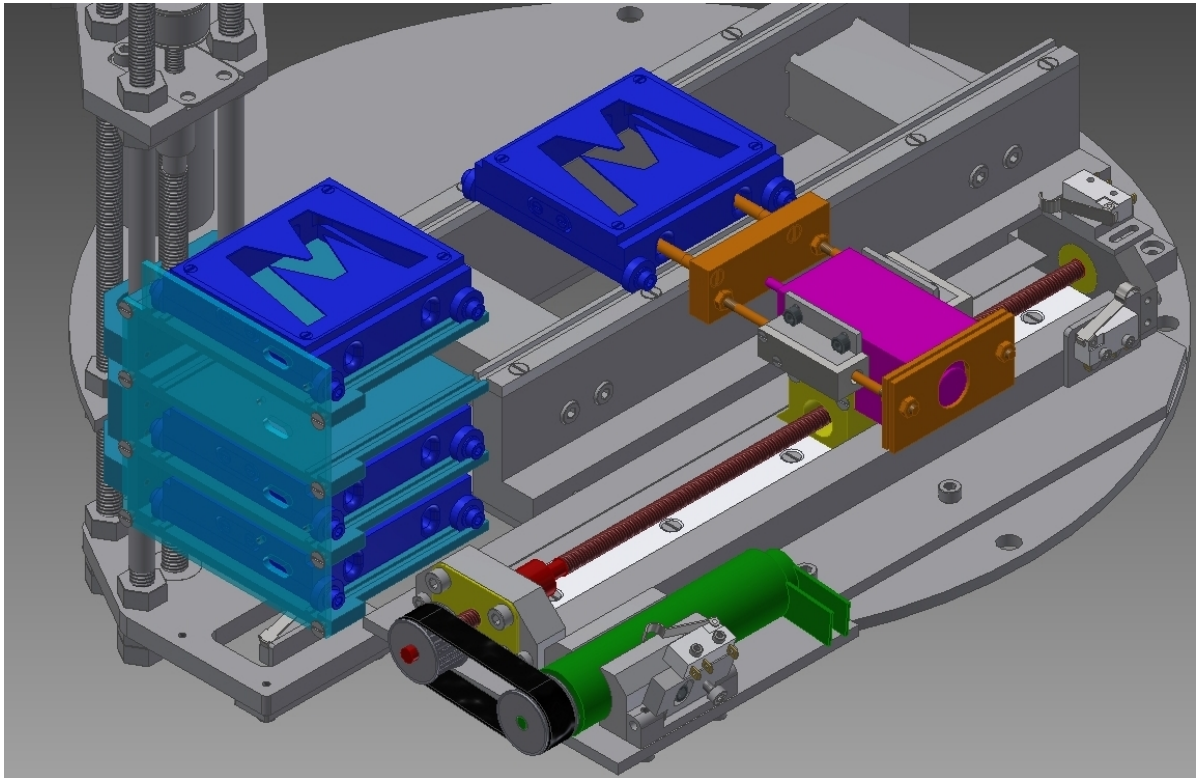


Abbildung 4.13: Detailansicht der Maskenpositionierung des Maskensystems. Die Maske (blau) wird mit einer Gabel (orange) fixiert, angetrieben über einen bistabilen Hubmagneten (magenta). Die Kugelgewindestange für die Linearpositionierung (rot mit gelben Lagern) wird über einen Zahnriemen (schwarz) vom Schrittmotor (grün) angetrieben. Material: Edelstahl, Aluminium, PTFE. Abmessungen: 245 mm x 330 mm x 331 mm.

4.2.7 Erweiterung des Quellentellers um vier Verdampferquellen

In Abbildung 4.4 wurde die für die Rotationsbeschichtung zur Verfügung stehende Vakuumkammer und deren Verdampferquellen gezeigt. Wie beschrieben, sind in dieser Ausstattung vier in situ wechselbare Quellen vorgesehen. Die später realisierten OLEDs setzten sich jedoch aus sechs verschiedenen Materialien zusammen. Um dies ohne ein Öffnen der Kammer zu realisieren, wurde der Quellenteller erweitert, sodass er bis zu acht Quellen tragen kann. Das Ergebnis ist anhand des 3D-Modells in Abbildung 4.14 links dargestellt.

Die Basisplatte des ursprünglichen Tellers ist aus Kupfer gefertigt und wurde für den neuen Teller in ihren Abmessungen und ihrer Befestigung in der Kammer entsprechend des Originals rekonstruiert. Die acht Kontaktzylinder aus Kupfer, welche je nach Stellung des Tellers einzeln kontaktiert werden können, sind auf dem entsprechenden Radius symmetrisch verteilt. Sie sind gegenüber dem Teller mit Keramikscheiben elektrisch isoliert. Als Gegenkontakt sind Kupferblöcke fest mit dem Basisteller verbunden. Sie sind so ausgerichtet, dass sich eingespannte Verdampferschiffchen beim späteren Betrieb in der Kammermitte direkt unterhalb der Fasern befinden. Abschirmbleche zwischen den einzelnen Positionen verhindern ein gegenseitiges Verun-

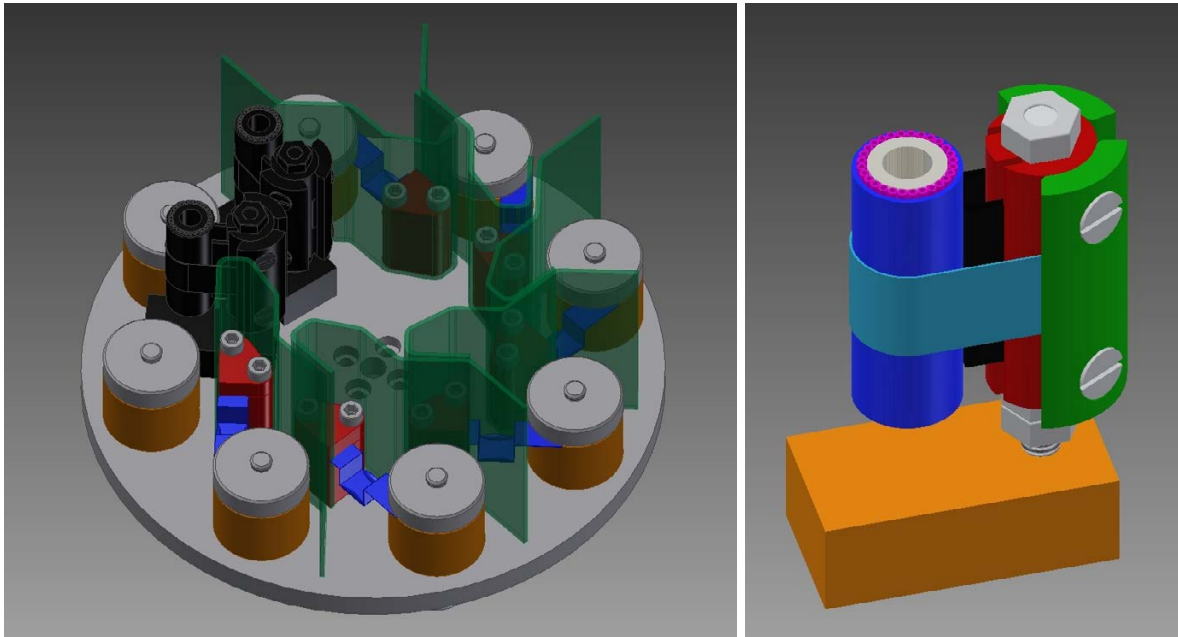


Abbildung 4.14: Links: 3D-Modell des erweiterten Quellentellers. Auf der kupfernen Basisplatte sind die Kontaktzylinder (orange) aufgesetzt und mit Keramikscheiben (hier nicht zu sehen) elektrisch isoliert. Auf den Zylindern und den über die Basisplatte geerdeten Gegenklötzen (rot) werden Verdampferschiffchen (blau) und Tiegelquellen (schwarz) kontaktiert. Abschirmbleche (grün, transparent) verhindern ein gegenseitiges Verunreinigen der Quellen. Material: Kupfer, Edelstahl, Wolfram. Abmessungen: 133 mm x 133 mm x 65 mm.

Rechts: 3D-Modell der Tiegelquelle aufgebaut auf einem Standfuß aus Kupfer (orange). Der Al_2O_3 -Tiegel ist von Al_2O_3 -Röhrchen (magenta) umgeben, in die ein Tantaldraht als Heizfilament eingefädelt ist. Zusammengerollt mit einem Tantalblech (blau) ist die Quelle mit einem Tantalband (türkis) an einem Adapter aus Hochtemperaturstahl (rot) mit Klemmen (grün) befestigt. Zwei Tantalstücke (schwarz) sorgen durch ihre geringe Kontaktfläche zur Quelle für eine thermische Isolierung des Adapters. Material: Al_2O_3 , Tantal, Hochtemperaturstahl, Edelstahl, Kupfer. Abmessungen: 52 mm x 30 mm x 15 mm.

reinigen der Quellen. Zum Verdampfen der organischen Halbleiter wurden zudem Tiegelquellen gefertigt, die das Einfüllen ausreichender Materialmengen bei gleichzeitig hohem elektrischen Widerstand der Quelle ermöglichen. Dies war notwendig, da die Anlage nur Ströme bis 5 A zulässt und dies bei großen Metallschiffchen, aufgrund ihrer zu hohen Leitfähigkeit, nicht die ausreichende Temperatur erzeugte. Das Design der Tiegelquellen ist abgeleitet von Quellen, die in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung entwickelt wurden. Für die Verwendung auf dem erweiterten Quellenteller wurde ihre Aufhängung jedoch neu entworfen. Im Gegensatz zu den sonst genutzten Metallschiffchen liegt das Material bei diesen Quellen in einem Aluminiumoxid-Tiegel (Al_2O_3 , 30 mm x 8 mm Außendurchmesser, Firatec). Dieser ist umgeben von 28 Al_2O_3 -Röhrchen (30 mm x 1 mm Außendurchmesser, Friatec), in die ein Tantaldraht (0,25 mm, Chempur) als Heizfilament eingefädelt ist. Zur Fixierung ist das Ganze mit einem Tantalblech ($d = 0,05$ mm, Chempur) umwickelt. Die Quelle ist an einem Adapter aus Hochtemperaturstahl befestigt, der auf einem Standfuß aus Kupfer steht. Der ausreichende Abstand zwischen Quelle und Adapter ist

durch ein 1 mm dickes Tantalblech gewährleistet. Hierdurch wird der Wärmeübertrag reduziert und eine Beschädigung der Aufhängung vermieden. Zur Veranschaulichung ist das 3D-Modell der Tiegelquelle in Abbildung 4.14 rechts dargestellt.

4.2.8 Ansteuerung aller elektronischen Komponenten

Die Elektronik zum Ansteuern aller elektrischen Bauteile wurde parallel zur Entwicklung der mechanischen Komponenten von *Bernd Stoll* (technischer Mitarbeiter der Arbeitsgruppe) ausgelegt und gefertigt. Durch den Austausch während der jeweiligen Entwicklung konnten die mechanischen und elektrischen Komponenten genau aufeinander abgestimmt werden. Mit der fertigen Ansteuerungselektronik ist es möglich, alle Komponenten auszulesen bzw. anzusteuern. Dies umfasst die drei Motoren (Faserrotation, Maskenmagazin und Maskenpositionierung), die zwei Hubmagneten (Motorenkopplung am Rotationsfaserhalter und Maskengreifarm), die Endschalter für die Achsenreferenz (Maskenmagazin und Maskenpositionierung) sowie die Sensoren für die Rotations- und Positionsüberprüfung.

Die Ansteuerungselektronik verfügt über ins Gehäuse integrierte Statusanzeigen und wird über einen USB-Anschluss mit einem Computer gesteuert. Einzige Ausnahme hiervon ist der Sicherheitsschaltkreis, der beim Überfahren des Limits am Lineartisch der Maskenpositionierung einspringt. Er unterbricht im Ernstfall den Stromkreis des Motors und verhindert damit eine Beschädigung des Systems. Ein Foto des geöffneten Gehäuses der Ansteuerungselektronik ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

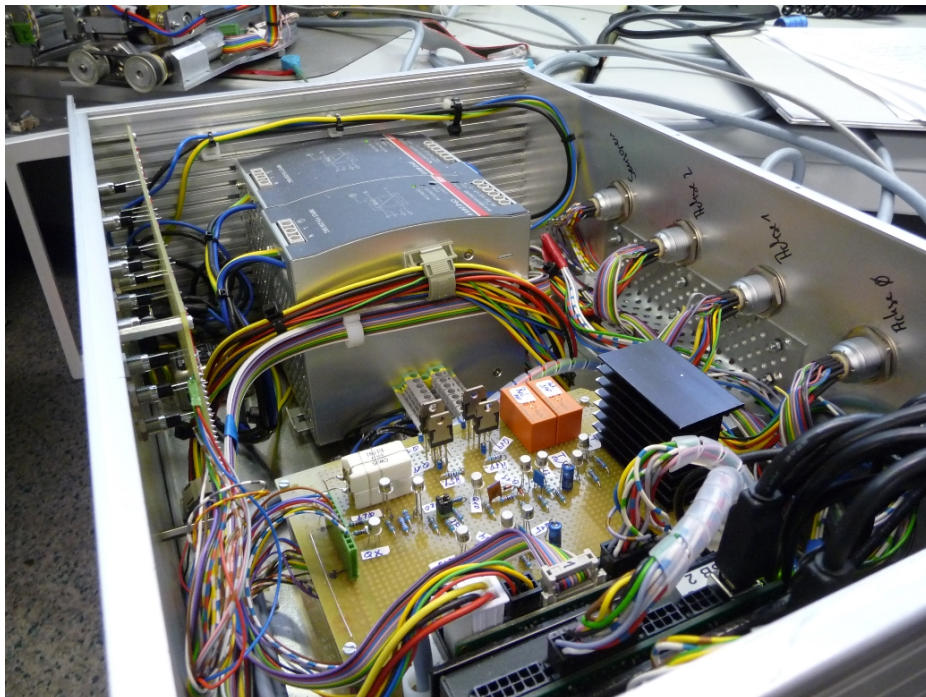


Abbildung 4.15: Ansteuerungselektronik für alle elektrischen Bauteile der Anlage. Ansicht des geöffneten Gehäuses.

Das Programm zum Steuern der Anlage wurde in der vorliegenden Arbeit mit LabVIEW 8.2.1 (National Instruments) entwickelt und im weiteren Verlauf mit dem neueren LabVIEW 2012 überarbeitet. Es basiert auf den LabVIEW Komponenten von *Maxon Motor* zum Ansteuern der Steuerkarten der Schrittmotoren (2 x EPOS2 24/5, 1 x EPOS2 50/5). Da diese Komponenten mehrere zusätzliche digitale Ein- und Ausgänge haben, können auch alle optischen Sensoren und Hubmagnete damit ausgelesen bzw. gesteuert werden. In der ersten Version wurden alle Aktionen (Magnet aktivieren/deaktivieren, Magazinposition ändern, usw.) direkt und einzeln gesteuert, um eine flexible Handhabung der Anlage zu ermöglichen. Hierdurch konnten alle Einzelschritte der Bedienung genau getestet und zusammenhängende Prozessschritte überprüft werden. Bei der Herstellung kompletter OLEDs erwies sich dies jedoch als problematisch, weil die Vakuumkammer kein passendes Fenster hat, durch das eine direkte visuelle Überprüfung der Anlage möglich ist (Das in Abbildung 4.4 und 4.10 sichtbare Fenster liegt zu niedrig und eignet sich nur zum Überprüfen des Quelltellers). Im komplexen Ablauf der Herstellung kann es dadurch zu Bedienungsfehlern kommen, in dem einzelne Schritte versehentlich übersprungen oder mit falschen bzw. nicht richtig geänderten Parametern durchgeführt werden.

Um die Handhabung zu erleichtern, wurde die Ansteuerung in der nächsten Programmversion weitgehend automatisiert. Zwecks einfacherer Interaktion mit der Ansteuerung, wird der Systemzustand mit einem CAD-Bild dargestellt. Damit kann die Stellung aller beweglichen Komponenten (Magazin, Masken, Hubmagnete, Faserhalter) unmittelbar erfasst und der jeweils aktuelle Systemzustand leichter nachvollzogen und verstanden werden. Zur Veranschaulichung ist das Programminterface mit der visuellen Darstellung des Systemzustands in Abbildung 4.16 gezeigt. Das Programm analysiert über alle Sensoren zu jedem Zeitpunkt den Zustand der Kammer. Es kann Abweichungen von den vorgegebenen Prozessen analysieren und spezifische Fehlermeldungen ausgeben. Soweit möglich, enthalten diese Meldungen Hinweise und Hilfestellungen, um die Behebung des Problems für den Anwender zu vereinfachen.

Funktionen des Programmes sind:

- Kalibrierung der Referenzposition von Magazin und Maskenpositionierung
- Test des Rotationsantriebs (Motorankopplung)
- An-/Entkopplung des Rotationsantriebs
- Automatischer Maskenwechsel
- Positionierung der Maske
- Rotation mit bestimmter Geschwindigkeit
- Synchronisierte Bewegung von Maske und Rotation
(Einstellung über Faserdurchmesser und Rotationsgeschwindigkeit)
- Automatische Überwachung aller Sensoren
- Fehleranalyse bei automatisch erkanntem Fehlverhalten der Anlage
(Fehlermeldung mit Hinweisen zur Behebung des Problems)

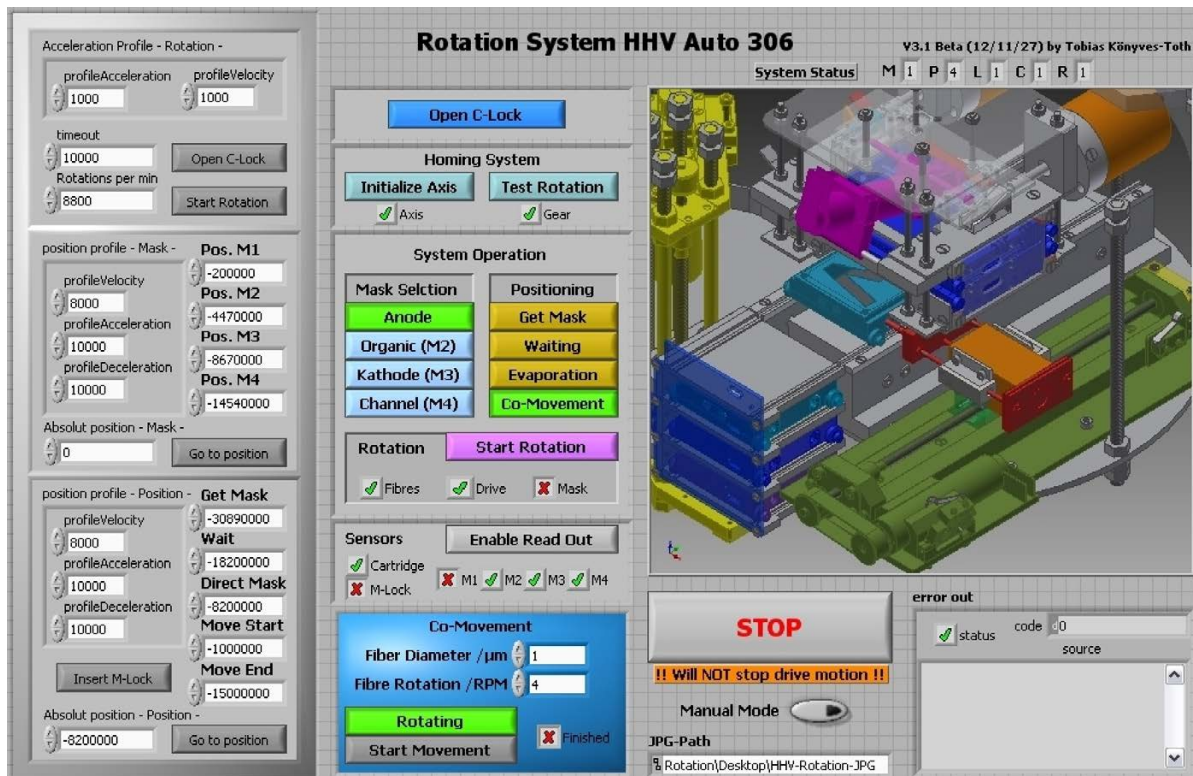


Abbildung 4.16: Programminterface zum Bedienen der Beschichtungsanlage. Durch die Automatisierung aller Prozesse wird eine einfache Bedienung gewährleistet. Alle Steuerparameter sind über Eingabemasken direkt einstellbar. Der jeweilige Systemzustand wird mit einem CAD-Bild der Anlage dargestellt, um das Nachvollziehen der Prozesse für den Anwender zu erleichtern.

4.2.9 Zusammenfassung: Das fertige System

In der vorliegenden Arbeit wurde die Beschichtungsanlage für die kontrollierte reproduzierbare Herstellung faserförmiger Bauteile gefertigt. Nach Vorexperimenten zum Definieren der wichtigsten Randbedingungen wurde das gesamte System zunächst in einem funktionsfähigen 3D-CAD-Modell umgesetzt, welches in Abbildung 4.17 gezeigt ist. Hierdurch konnten alle Komponenten vor der Fertigung aufeinander abgestimmt und die Limitierung durch den geringen Raum innerhalb der Vakuumkammer berücksichtigt werden. Kernelement ist der Faserhalter, in dem fünf Fasern auf einer Länge von 50 mm bedampft werden können. Für eine homogene Beschichtung werden die Fasern über den Quellen und längs ihrer Achse rotiert. Der Antrieb erfolgt über ein Getriebe durch einen Schrittmotor. Mit der Möglichkeit, den Rotationsantrieb zu entkoppeln, kann der Faserhalter über ein Load-Lock System mit einem Shuttle übernommen und unter Inertgas oder Vakuum zu einer Glovebox transportiert werden. Damit ist der Schutz der organischen Halbleiterbauteile vor Sauerstoff und Wasser, auch nach der Fertigung im Vakuum, zu jedem Zeitpunkt gewährleistet.

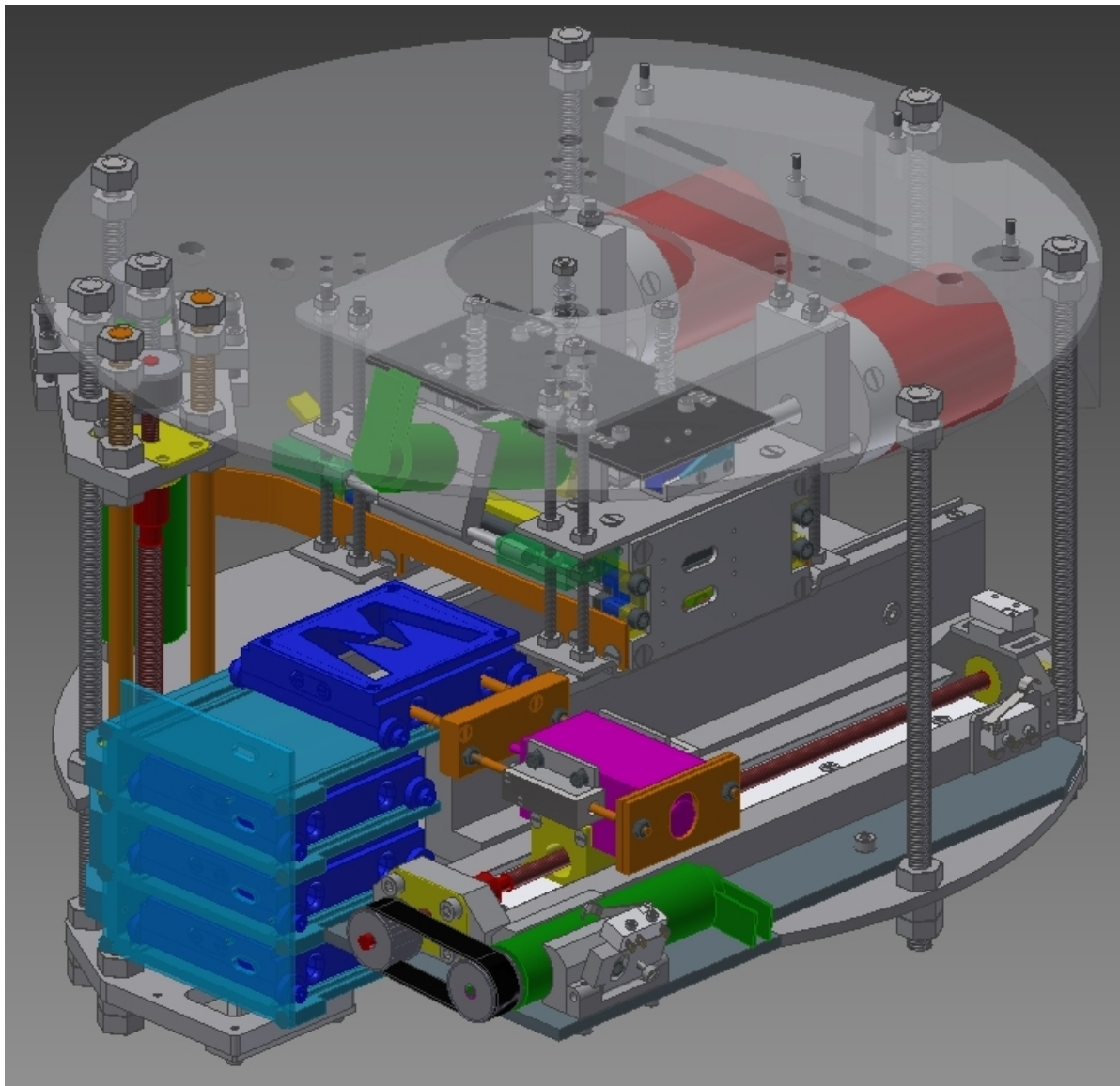


Abbildung 4.17: Vollständiges, funktionsfähiges 3D-Modell der Rotationsbeschichtungsanlage. Zur besseren Veranschaulichung sind einzelne Komponenten farbig und/oder transparent dargestellt. Gesamtabmessungen: 349 mm x 330 mm x 245 mm.

Die Strukturierung der Bauteile wird mit vier Schattenmasken realisiert, die aus einem Magazin ausgewählt und in situ gewechselt werden können. Durch die genaue Positionierung ist hierbei eine synchrone Bewegung von Rotation und Maske und somit die Abbildung von 3D-Strukturen auf der Faseroberfläche möglich. Durch das neue Design des Quellentellers können in der Vakuumkammer bis zu acht verschiedene Materialquellen gleichzeitig eingebaut und in situ gewechselt werden. Somit können auch für komplexere Mehrschichtsysteme wie OLEDs alle benötigten Materialien in der Vakuumkammer vorgehalten werden. Angesteuert wird das ganze System über ein Programminterface, welches durch weitgehende Automatisierung und visuelle Darstellung des Systems eine einfache und fehlerarme Bedienung der Anlage ermöglicht. Trotz der Vielzahl an eingebauten Komponenten, Kabeln und Vakuumdurchführungen erreicht das

Vakuum den vom Hersteller der Kammer angegebenen Basisdruck von 5×10^{-7} mbar, sodass alle Materialien ohne Einschränkungen verdampft werden können. Abbildung 4.18 zeigt ein Foto der gefertigten Rotationsbeschichtungsanlage während der Testphase der Ansteuerung, vor der Integration in die Vakuumkammer.

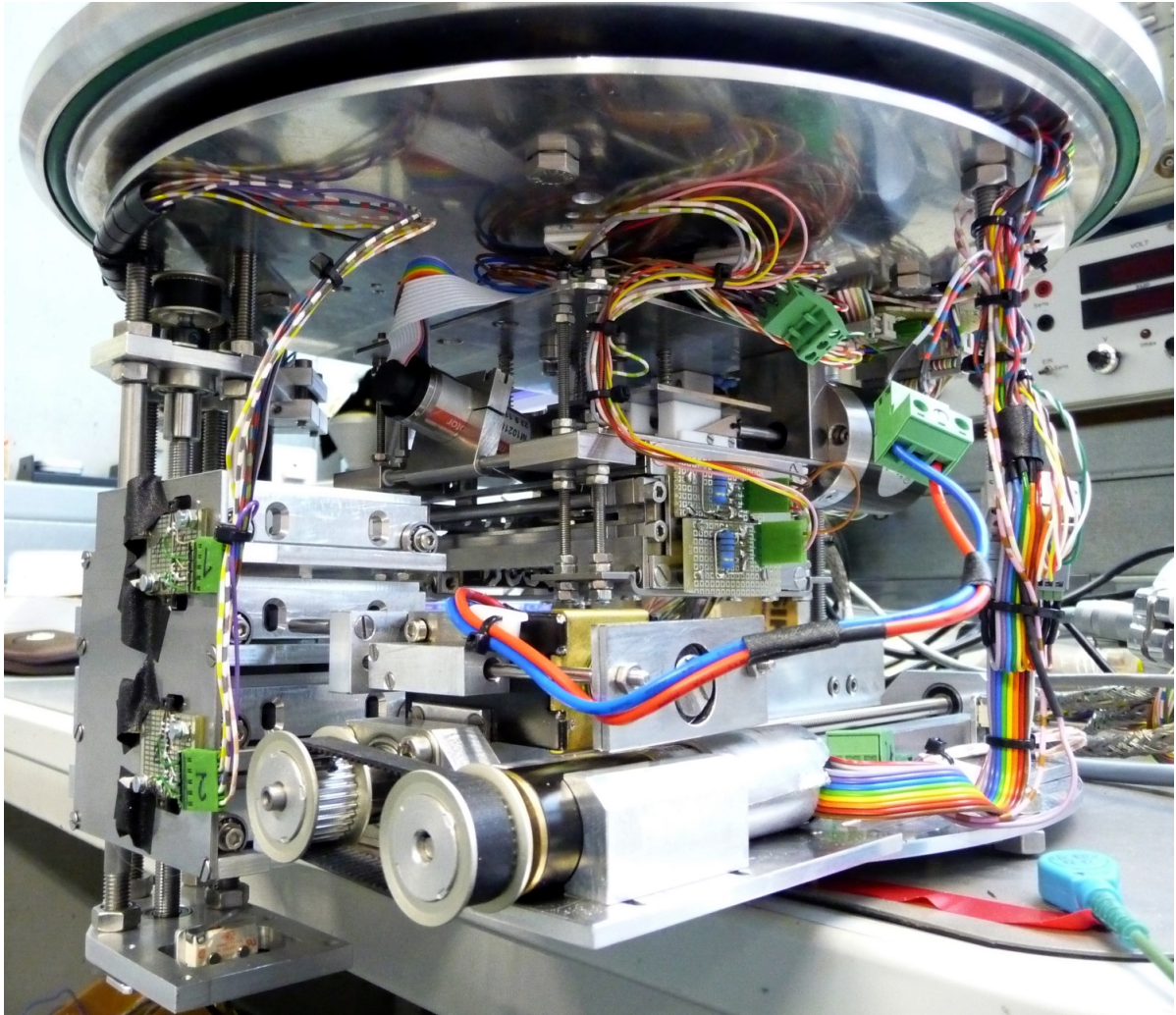


Abbildung 4.18: Foto der Rotationsbeschichtungsanlage während der Testphase der Ansteuerung mit vollständig angeschlossenem Kabelbaum. Das System ist bereits an dem abgenommenen Deckel der Vakuumkammer befestigt, um anschließend in die Kammer gehoben zu werden.

5 Realisierung faserbasierter organischer Halbleiterbauteile

Parallel zur Planung und Fertigung der Beschichtungsanlage wurden die Eignung der Fasern als Substrate, ihre Handhabung und ihre Oberflächenbehandlung untersucht. Zudem wurde in Vorbereitung auf die geplanten Faserbauteile eine OLED-Struktur in flacher Geometrie getestet, die in der neuen Anlage realisierbar war. Mit Verfügbarkeit der Rotationsbeschichtung wurden als Vorarbeit für Faser-OFETs die Verwendung eines Dielektrikums und die Strukturierung eines Transistorkanals auf Fasern untersucht. Zusätzlich wurde geprüft, ob Fasern mit dem Material Parylen C verkapselt werden können. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden schließlich in der Realisierung von OLEDs auf starren und flexiblen Fasern angewendet. Die Entwicklung der verfolgten Ansätze und die daraus resultierenden Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

5.1 Die Suche nach verwendbaren Substraten

Das Standardsubstrat in der Entwicklung von flachen OLEDs ist Floatglas. In der Regel wird dieses in einem Sputter-Prozess mit dem transparenten und leitfähigen Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet, welches in der OLED als Anode verwendet wird. Im Bereich der Fasern gibt es fast keine Erfahrungen mit Substraten, die den Anforderungen von OLEDs hinsichtlich Oberflächengüte entsprechen. In der Literatur finden sich nur wenige Quellen zu funktionierenden OLEDs auf Fasern. In einem Fall wird eine Glasfaser verwendet, welche mit 20 µm Polyimid beschichtet ist [3]. In einer anderen Arbeit wird die Anode der OLED direkt auf eine gereinigte Glasfaser aufgedampft [2]. Über die Verwendung von natürlichen oder künstlichen textilen Fasern (z. B. Baumwolle oder Viskose) ist derzeit noch nichts bekannt.

Da über die Qualität der Faseroberfläche keine Vergleichswerte vorlagen, wurde die Oberflächenstruktur der in der Arbeitsgruppe verwendeten ITO-Substrate mit dem AFM untersucht und als Referenzwert herangezogen. Abbildung 5.1 zeigt die AFM-Aufnahme der Topografie. Die quadratisch gemittelte Rauheit (RMS von *engl.* root mean square) wurde über die gesamte Fläche von 10 µm x 10 µm zu $r_{RMS} = 2,3$ nm bestimmt und entspricht damit aus der Literatur bekannten Werten [82]. Für OLEDs wird jedoch eine Rauheit von $r_{RMS} < 1$ nm vorausgesetzt [83]. Um Spitzen der ITO-Oberfläche zu überdecken, wird in der Regel vor dem organischen Halbleiter eine Schicht PEDOT:PSS aufgebracht [82, 83]. Dies verbessert gleichzeitig die Ladungsträgerinjektion. Eine Schicht von ca. 40 nm PEDOT:PSS (Clevios AI 4083, Heraeus) verringert dabei die Oberflächenrauheit auf $r_{RMS} = 0,4$ nm und entspricht damit der Anforderung für OLEDs. Die entsprechende AFM-Aufnahme ist ebenfalls in Abbildung 5.1 zeigt.

Die zylindrische Geometrie von Fasern stellt bei der Herstellung faserförmiger Bauteile nicht nur in der Beschichtung und Strukturierung eine besondere Herausforderung dar. Da bei flachen

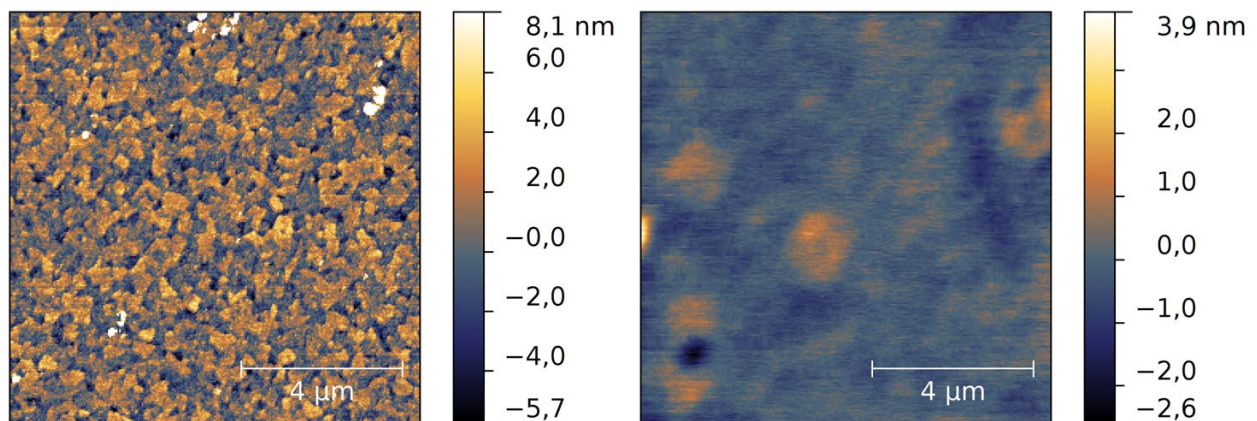


Abbildung 5.1: AFM-Aufnahmen der unbehandelten Oberfläche des verwendeten flachen ITO-Standardsubstrats (links), und der Oberfläche nach dem Aufbringen einer ca. 40 nm dicken Schicht PEDOT:PSS (rechts). Die Oberflächenrauheit über die gezeigte Fläche von $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ verringert sich von $r_{RMS} = 2,3\text{ nm}$ (ITO) auf $r_{RMS} = 0,4\text{ nm}$ (PEDOT:PSS).

Substraten die genutzte Oberfläche in einer Ebene liegt (2D-Oberfläche), können diese Substrate auf der Rückseite liegend gelagert werden. Damit wird eine Beschädigung der Oberfläche bereits bei der Herstellung und während des Transports wirksam vermieden. Im Falle einer Faser sind diese Schritte immer mit einem mechanischen Kontakt der zylindrischen Oberfläche (3D-Oberfläche) zur Umgebung verbunden. Hier sind insbesondere das Transportieren und Strecken der Fasern über ein Rollensystem beim Spinnprozess, sowie die Lagerung und der Transport der auf Spulen gewickelten Fasern zu erwähnen. Abbildung 5.2 zeigt die so beschädigte Oberfläche einer Faser, wie vom Hersteller erhalten.

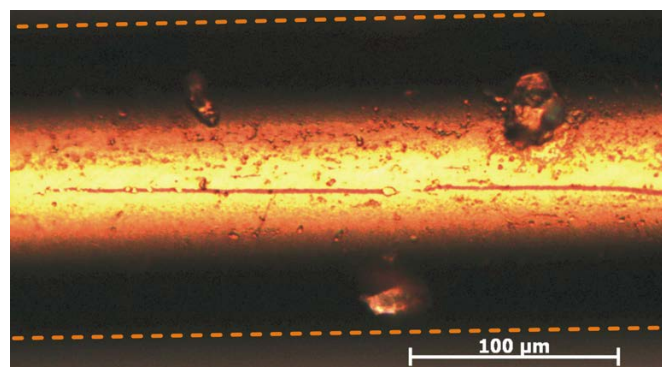


Abbildung 5.2: Mikroskopische Aufnahme der verkratzten Oberfläche einer Faser ohne Vorbehandlung direkt nach Erhalt vom Hersteller. Durch die Wölbung der Faseroberfläche ist im Auflichtmikroskop nur der mittlere Bereich der Faser sichtbar. Zur besseren Veranschaulichung sind die Kanten der Faser mit Linien (- -) hervorgehoben.

Auf die während der Herstellung entstehenden Riefen und Kratzer kann kaum Einfluss genommen werden, da das Strecken der Fasern fester Bestandteil der gängigen Prozesse in der Polymer-Faserherstellung ist [84]. Durch das Strecken werden die Polymerketten entlang der Faser ausgerichtet und damit gezielt das Dehnungsverhalten, die Alterungsbeständigkeit und

die Möglichkeit der Texturierung eingestellt. Bei der Herstellung optischer Fasern müssen Beschädigungen der Oberfläche vermieden werden, um ihre Funktion als Lichtwellenleiter nicht zu beeinträchtigen. Daher werden sie in der Regel mit einem Schutzmantel umhüllt, bevor sie den ersten Kontakt zu einer anderen Oberfläche haben [85]. In der Handhabung bei Reinigung und Beschichtung der Fasern, sowie der späteren Bauteilcharakterisierung, kann im Labormaßstab ein Aufliegen der sensiblen Faserabschnitte leicht verhindert werden. Da von den verwendeten ca. 100 mm langen Faserabschnitten nur die mittleren 50 mm beschichtet werden, kann der Überstand immer als Angriffs- und Auflagefläche dienen. Der Fokus liegt daher in der Vorbehandlung der Fasern, um deren Oberfläche trotz der beschriebenen Vorgeschichte verwendbar zu machen.

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit untersuchten Fasern präsentiert und deren Tauglichkeit als OLED-Substrat diskutiert. Zunächst werden metallisierte Textilfasern vorgestellt, welche als elektrische Leiter oder als Heizelemente bereits Anwendung in heutigen Textilien finden. Anschließend werden verschiedene Glasfasern vorgestellt und diskutiert, welche davon als OLED-Substrat verwendbar sind. Schließlich werden polymere Systeme beschrieben, die für die spätere Anwendung im Textil am interessantesten sind. Hierbei werden zunächst kommerzielle Polymerfasern allgemein am Beispiel untersuchter Fasern aus PMMA vorgestellt und diskutiert. Es wird aufgezeigt, warum diese und ähnliche Fasern nicht für einen kontinuierlichen Prozess im Bereich der Textilherstellung geeignet sind. Die Probleme der reinen Polymerfaser können jedoch durch die Verwendung einer Faser mit einem polymerummantelten Glaskern umgangen werden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird schließlich eine Möglichkeit abgeleitet, kommerziell hergestellte Polymerfasern auch in kontinuierlichen Prozessen zu verwenden.

5.1.1 Metallisierte Textilfasern

In aktiven Textilien werden bereits elektrisch leitfähige Fasern verwendet. Der Projektpartner TITV stellte zwei solcher Fasertypen zur Verfügung, damit ihre Verwendbarkeit als Substrat überprüft werden konnte. Sie sind unter den Markennamen ELITEX® (Imbut GmbH) und SHIELDEX® (Statex) bekannt. Es handelt sich dabei jeweils um Fäden aus Polyamid (PA, Markenname Nylon) mit einer Silberbeschichtung. Neben ihrer Verwendung als Leiterbahnen in Textilien werden sie außerdem in Heiztextilien oder wegen ihrer antibakteriellen Wirkung in der Medizintechnik verwendet. Die Schichtdicke des Silbers wird für ELITEX® mit ca. 1 µm angegeben. Die angegebene Leitfähigkeit pro Länge der Fasern liegt je nach Durchmesser zwischen $20 \Omega/\text{m} \pm 10 \Omega/\text{m}$ und $<500 \Omega/\text{m}$. Für nähere Informationen wird auf die jeweiligen Datenblätter verwiesen [86, 87]. Überprüft wurden nur Monofilamente, also keine gesponnenen Garne. Es wurden Fasern beider Hersteller mit einem Durchmesser von 240 µm bzw. 100 µm untersucht sowie eine noch dünnere Faser mit einer Feinheit von 22 dtex. Die Einheit dtex (Dezitetex = 10 tex) ergibt sich nach ISO 1144 direkt aus dem Gewicht pro Faserlänge (1 tex = 1 g / km) und ist damit bezüglich des Faserdurchmessers nur bedingt aussagekräftig.

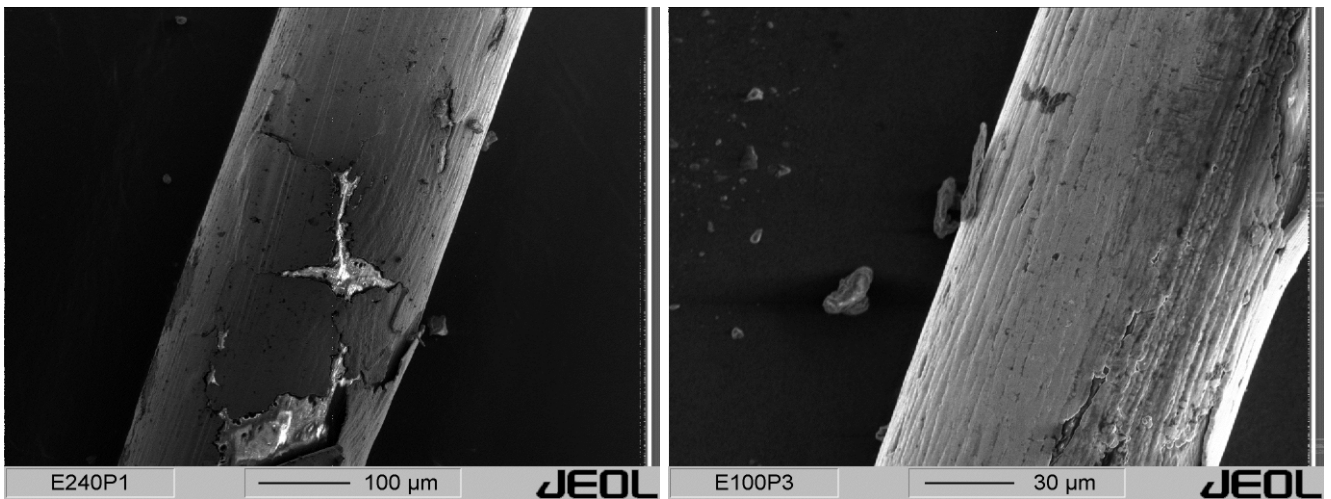


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der ELITEX® Fasern mit Durchmessern von 240 μm (links) und 100 μm (rechts). Die Oberflächenstruktur ist aufgrund der Kratzer, Riefen und Löcher für OLEDs nicht geeignet.

Bei der ersten Betrachtung mit dem Auge waren bereits Risse und Löcher zu erkennen, was bereits zu der Vermutung führte, dass diese Fasern als Substrate für OLEDs ungeeignet seien. Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigte diesen Verdacht. Wie REM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen, ist die Silberschicht nicht nur mit Rissen und Löchern übersät, sondern teilweise löst sich die Schicht sogar von der Faseroberfläche ab. Die eigentliche Silberschicht hat dabei, selbst in nicht beschädigten Bereichen, Riefen längs zur Faser.

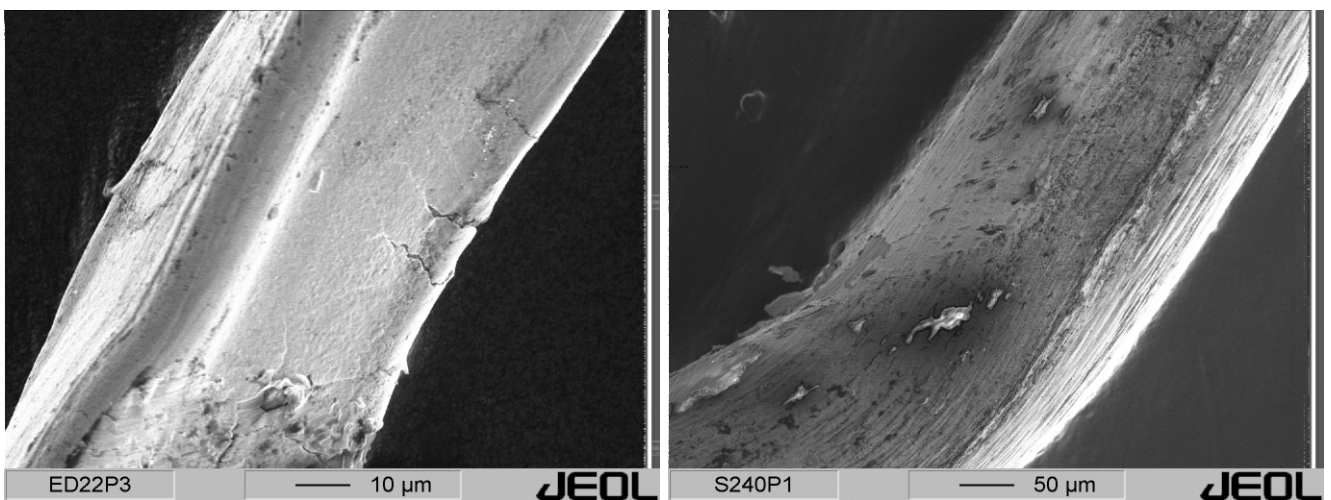


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der ELITEX® Faser mit 22 dtex (links) und der SHIELDEX® Faser mit einem Durchmesser von 240 μm (rechts). Wie in der vorangegangenen Abbildung sind Kratzer, Riefen und Löcher zu erkennen, die die Faser als Substrat ungeeignet machen.

Mit dem AFM wurde ergänzend die Silberoberfläche der Fasern untersucht. Abbildung 5.5 zeigt die Aufnahme der Oberfläche einer SHIELDEX® Faser mit 240 μm Durchmesser. Hier sind ebenfalls zwei der bereits in Abbildung 5.4 zu erkennenden Riefen sichtbar. Außerdem zeigt sich,

dass die mikroskopische Oberflächenstruktur zusätzlich eine Rauheit von $r_{RMS} > 60$ nm besitzt. Damit ist die Silberschicht, selbst unabhängig von den Rissen in der Schicht, in dieser Form für OLEDs nicht verwendbar.

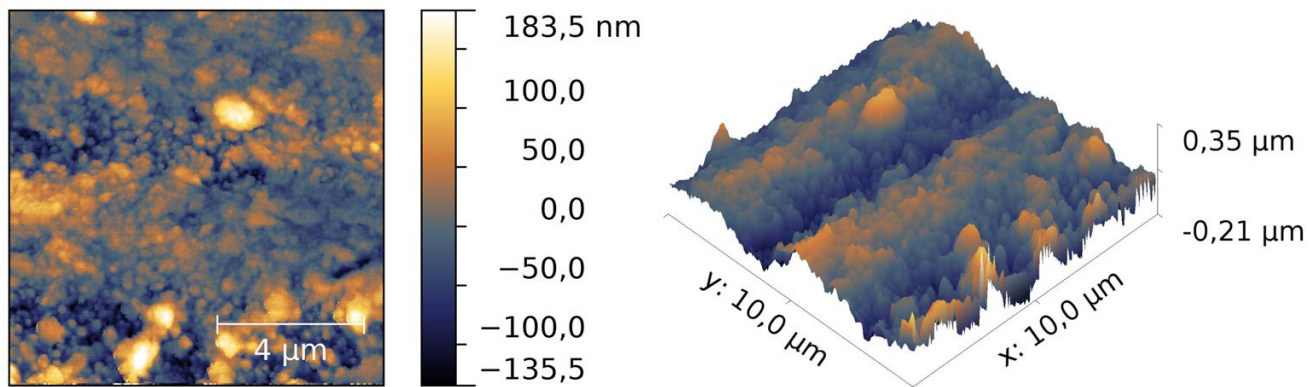


Abbildung 5.5: AFM-Aufnahme der SHIELDDEX® Faser mit einem Durchmesser von 240 µm. Neben der mit $r_{RMS} > 60$ nm für OLEDs zu rauen Oberfläche sind zwei der Längsrillen, mit einer Breite von jeweils etwa 5 µm zu sehen.

5.1.2 Glasfasern

Beide Veröffentlichungen, die OLEDs auf Fasern vorstellen, verwenden Glasfasern als Substrat [2, 3]. Da in den meisten Fällen Glas als Substrat für flache OLEDs verwendet wird, ist dieser Ansatz als erster Schritt in der Entwicklung von Faser-OLEDs naheliegend. Im Zusammenhang mit dem textilen Ansatz ist Glas jedoch nicht als Material geeignet, weil es spröde ist.

In dieser Arbeit wurden zunächst optische Glasfasern verwendet, da sie für ihre Verwendung als Lichtwellenleiter ebenfalls sehr hohe Anforderungen bezüglich ihrer Oberflächengüte erfüllen müssen. Wie beschrieben, sind solche Fasern zum Schutz vor Beschädigungen in der Regel mit einem Schutzmantel (auch Puffermantel oder Pufferschicht) umhüllt. Dieser Mantel kann kurz vor der Reinigung und Beschichtung der Faser entfernt und die glatte Oberfläche der Faser freigelegt werden. Daher werden diese Fasern im Folgenden als „entmantelte Glasfasern“ bezeichnet. Zusätzlich wurden „frische“ Glasfasern von einem Glasbläser verwendet, welche nach der Herstellung so gelagert wurden, dass keine mechanische Einwirkung auf die Oberfläche möglich ist. Hierdurch wird der Puffermantel überflüssig und die Fasern können ohne Vorbearbeitung verwendet werden.

Entmantelte optische Glasfasern

Als erster Fasertyp wurden optische Glasfasern untersucht. Verwendet wurden *HCS-Fasern* des Typs *HCS Low OH 0.37 NA* der Firma *OFS Specialty Photonics Division* mit unterschiedlichen Durchmessern. HCS steht für „Hard Clad Silica“ und bezeichnet eine Glasfaser, deren Glaskern

mit einem dünnen Mantel aus hartem Acryl umhüllt ist. Der Puffermantel dieser Fasern besteht aus Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) und wird vor der Verwendung mechanisch abgezogen. Hierfür gibt es ein spezielles Werkzeug mit zwei gegenüberstehenden Klingen, mittels derer der Mantel gegriffen und vom Faserkern gezogen werden kann. Die Klingen sind dem Durchmesser des Faserkerns angepasst, sodass dieser idealerweise nicht berührt wird. Der schematische Aufbau der Faser und das Abziehen des Puffermantels ist in Abbildung 5.6 zusammen mit einer AFM-Aufnahme der Oberfläche der entmantelten HCS-Faser dargestellt.

Unter dem AFM ist zu erkennen, dass die Oberfläche der beschriebenen Faser, mit Ausnahme einiger Poren und Spitzen, glatter ist als die in Abbildung 5.1 gezeigte PEDOT:PSS Oberfläche. Die erwähnten Poren und Spitzen wiederum sind nicht höher als die Peak-to-Peak Rauheit des ITO-Substrates. Die Oberflächengüte entspricht dabei mit $r_{RMS} = 0,3 \text{ nm}$ bereits ohne glättende Schicht den Anforderungen für OLEDs. Die genauen Abmessungen der verschiedenen verwendeten Fasern sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

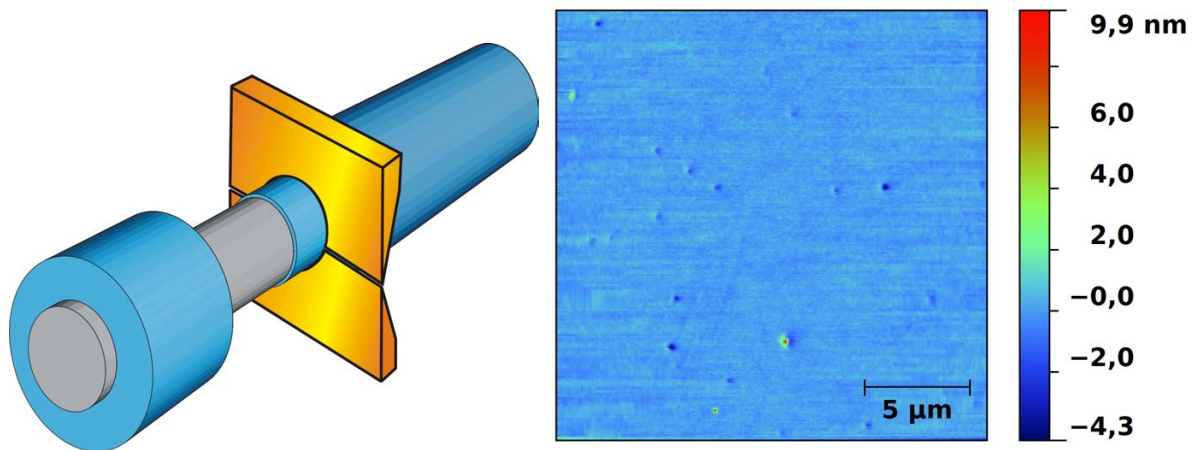


Abbildung 5.6: Links: Schematische Darstellung des Entferns des Puffermantels von einer Glasfaser. Zwei gegenüber stehende Klingen schneiden in den Puffermantel, der anschließend mit geschlossenen Klingen von der Faser gezogen wird. Eine Aussparung in der Klinge, deren Durchmesser etwas größer als der Kerndurchmesser der Faser ist, soll eine Beschädigung der Kernoberfläche verhindern. Rechts: AFM-Aufnahmen der Faseroberfläche einer entmantelten HCS-Faser mit einem Kerndurchmesser von $330 \mu\text{m}$. Die Rauheit der Oberfläche beträgt $r_{RMS} = 0,3 \text{ nm}$.

Tabelle 5.1: Abmessungen der verwendeten ETFE ummantelten Fasern

Bezeichnung	Kerndurchmesser (inkl. HCS Beschichtung)	Außendurchmesser (ETFE Puffermantel)
HCS 37 Low OH 200	$230 \mu\text{m} +0/-10 \mu\text{m}$	$500 \mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$
“ OH 600	$630 \mu\text{m} +5/-10 \mu\text{m}$	$1040 \mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$
“ OH 800	$830 \mu\text{m} \pm 15 \mu\text{m}$	$1040 \mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$

In der Handhabung der Fasern ergeben sich jedoch Probleme, welche deren Verwendung erschweren. So kommt es selbst mit dem Spezialwerkzeug regelmäßig zu Beschädigungen der Faseroberfläche. Daher ist eine zusätzliche Begutachtung der Fasern unter dem Mikroskop unumgänglich, um betroffene Abschnitte auszusortieren. Zur Verdeutlichung sind Beispiele solcher Beschädigungen in Abbildung 5.7 im Vergleich zur unbeschädigten Faser gezeigt.

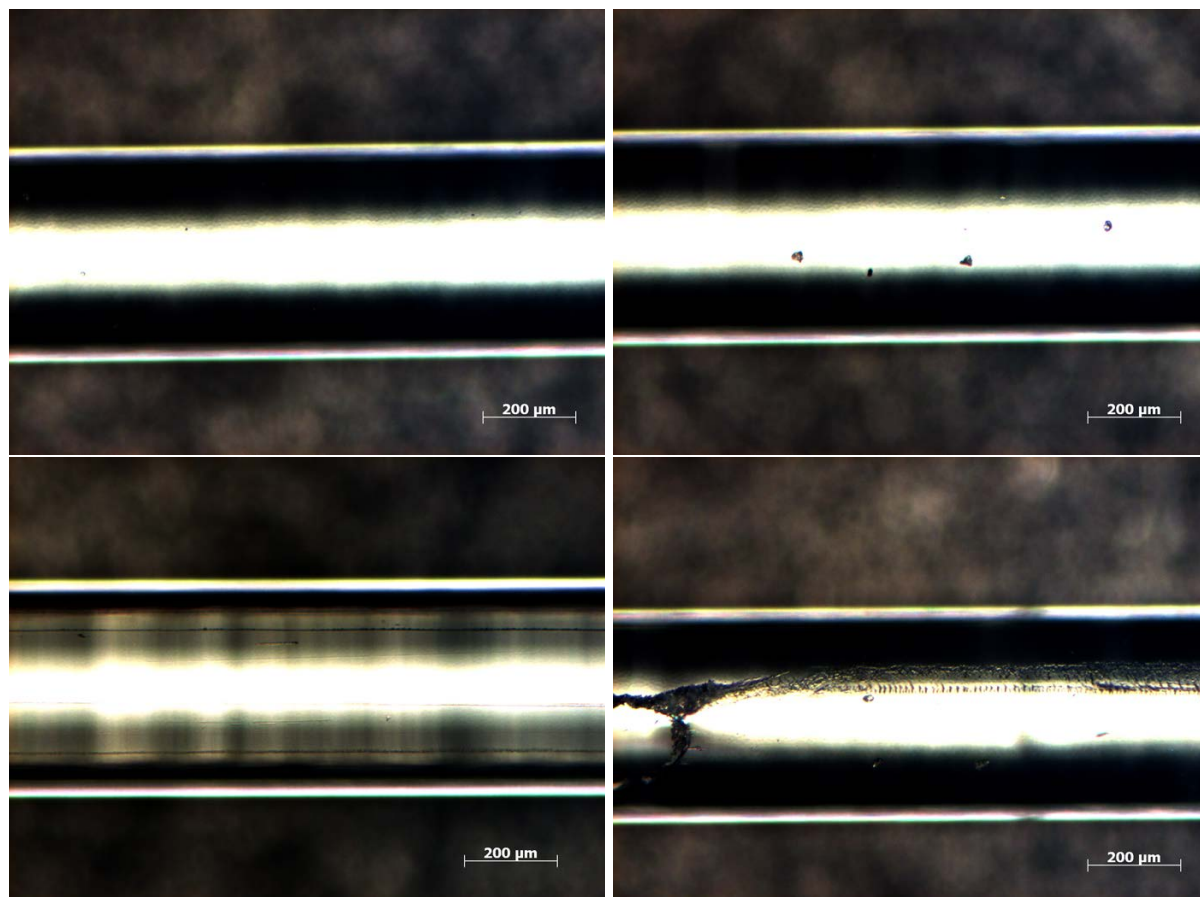


Abbildung 5.7: Mikroskopaufnahmen von unbeschädigten und beschädigten Bereichen einer entmantelten HCS-Faser mit einem Kerndurchmesser von $430\text{ }\mu\text{m}$. Zu sehen sind die glatte Oberfläche (links oben), Defekte in der Oberfläche (rechts oben), Kratzer längs der Faser (links unten) und starke Beschädigungen, die beim Abziehen entstanden sind (rechts unten).

Ein weitaus größeres Problem ist, dass die Festigkeit der entmantelten Fasern durch die Reinigung im Ultraschallbad stark herabgesetzt wird. Wie in Abbildung 5.8 zu erkennen ist, widerstehen die Fasern ursprünglich einem Biegeradius von 4 mm . Nach der Reinigung führt jedoch bereits ein Biegen auf einen Radius von 20 mm zum Bruch der Faser. Da es durch die Flexibilität der Faser in der Regel bereits beim Einbau in den Rotationsfaserhalter zur Unterschreitung dieses kritischen Biegeradius kommt, war deren Verwendung in dieser Form nicht möglich. Daher wurde diese Fasern als Substrate zunächst zurückgestellt und die im Weiteren beschriebenen „frischen“ Glasfasern verwendet.

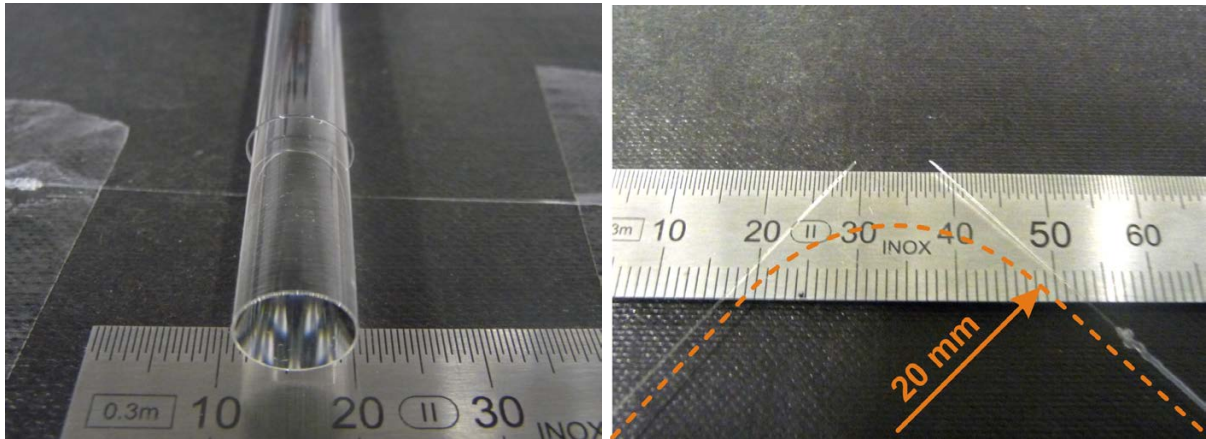


Abbildung 5.8: Links: Demonstration des Biegeradius von 4 mm der entmantelten Glasfaser durch Wicklung um einen Glasstab mit 8 mm Durchmesser. Rechts: Überprüfung der Flexibilität nach Reinigung der Faser im Ultraschallbad. Gezeigt ist der Zustand direkt nach dem Bruch der Faser. Die Festigkeit ist soweit herabgesetzt, dass bereits ein Biegeradius von 20 mm zum Bruch führt.

„Frische“ Glasfasern

Um die beschriebenen Probleme der entmantelten Glasfasern zu umgehen und dennoch ein Glassubstrat für die ersten Versuche mit der Rotationsbeschichtung zu haben, wurden frische Glasfasern von einem Glasbläser gezielt hergestellt. Hierfür wurden Stäbe aus Borosilikatglas mittig erhitzt und der Durchmesser durch Ziehen auf 1 mm reduziert. Da die dickeren Enden des Glasstabs nicht abgetrennt wurden, konnte alles in einem Glasrohr mit 3,5 mm Innendurchmesser gelagert werden. Damit war für den mittleren dünnen Teil ein berührungsfreier Transport und eine defektfreie Lagerung garantiert. Die Überstände wurden erst kurz vor der Reinigung entfernt. Abbildung 5.9 zeigt ein Foto der beschriebenen Lagerung.

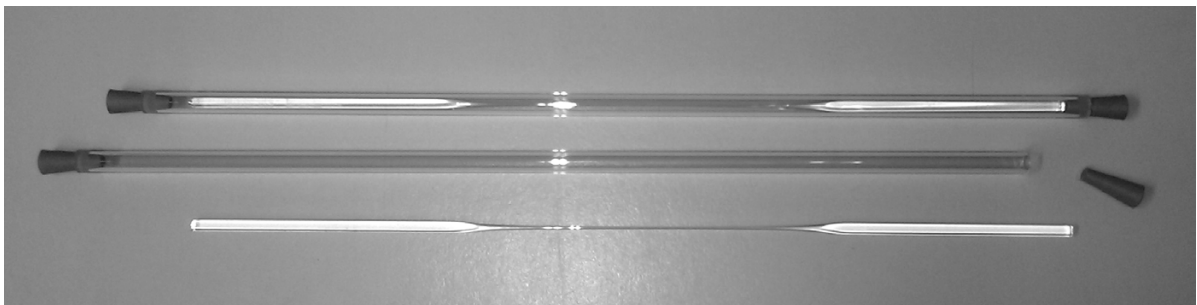


Abbildung 5.9: „Frische“ Glasfaser (unten). Ausgehend von einem Borosilikatglas mit 3 mm Durchmesser wird dessen Mittelteil auf 1 mm gezogen. Der überstehende Rand mit dem ursprünglichen Durchmesser ermöglicht eine Lagerung ohne Auflage des dünneren Bereiches. Ein Glasröhrchen (mitte) schützt zusätzlich bei Transport und Lagerung. Unmittelbar vor der Reinigung wird der Überstand entfernt und somit ein unbeschädigter Glasstab als Substrat erhalten. Im Foto erscheinen die Überstände durch die Lichtreflexion heller und sind auch im Glasröhrchen lagernd (oben) gut zu erkennen.

Die erhaltene Glasfaser ist mit 1 mm Durchmesser nicht flexibel und muss eigentlich als Glasstab bezeichnet werden. Zudem variiert der Durchmesser der einzelnen Substrate aufgrund der manuellen Herstellung stark und muss mit einer Abweichung von $\pm 0,2$ mm angesetzt werden. Für die ersten Tests der OLED Herstellung mit der Rotationsbeschichtungsanlage waren sie aber gut geeignet, wie in Kapitel 5.5 dargestellt wird.

5.1.3 Polymerfasern

Die Erfahrung zeigt, dass kommerzielle Polymerfasern als verkratzt und deshalb als OLED Substrate nicht geeignet sind. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.10 die mikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer PMMA-Faser. Wie in der Einleitung zu Kapitel 5.1 bereits diskutiert, kann über die genaue Ursache der Beschädigungen nur gemutmaßt werden, da diese beim Erhalt der Fasern bereits vorhanden sind. In Hinblick auf die angestrebte textile Anwendung wurden polymere Fasern am Beispiel der PMMA-Faser dennoch genauer untersucht, um die Anforderungen für eine mögliche Verwendung in OLEDs zu definieren. Die verwendete *optische PMMA-Faser Typ Eska™ CK-20 der Firma Mitsubishi Rayon Co., Ltd.* hatte einen Durchmesser von 500 μm .

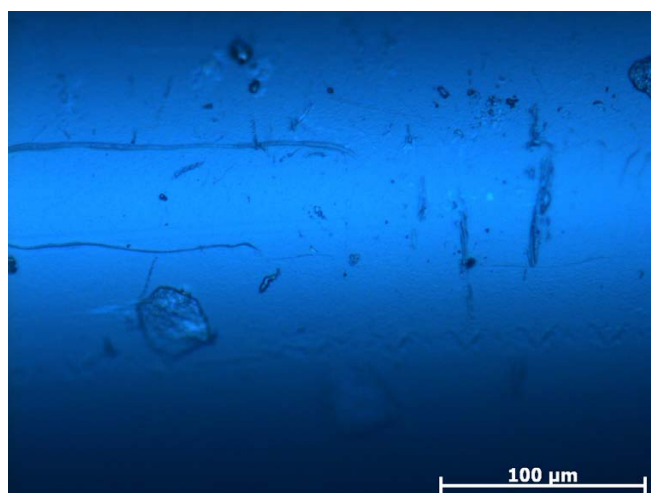


Abbildung 5.10: Mikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer gereinigten, kommerziellen PMMA-Faser mit 500 μm Durchmesser. Die sichtbaren Kratzer und Defekte ziehen sich über die gesamte Faserlänge. Da die Faser diese Fehler in der Oberfläche bereits beim Erhalt aufzeigt, wird davon ausgegangen, dass sie aus der Herstellung, der Lagerung und/oder dem Transport stammen.

Zunächst wurde mit dem AFM die Rauheit der unbeschädigten Oberfläche der PMMA-Faser bestimmt. Hierfür wurde ein Bereich zwischen sichtbaren Kratzern gewählt und angenommen, dass der dort gemessene Wert auch für „frische“, unbeschädigte Fasern gültig ist. Diese Rauheit wird im Folgenden als die intrinsische Oberflächenrauheit der Faser bezeichnet. Zur besseren Verdeutlichung der Vorgehensweise ist in Abbildung 5.11 eine vergrößerte AFM-Aufnahme mit

einem Kratzer zu sehen. Die quadratisch gemittelte Rauheit über den Kratzer, der selbst eine Höhe von ca. 150 nm hat, beträgt $r_{RMS} > 28$ nm. Für die eingezeichneten Ausschnitte ergibt sich die Rauheit zu $r_{RMS} = 14,4$ nm ($12\text{ }\mu\text{m} \times 12\text{ }\mu\text{m}$ Fläche) bzw. $r_{RMS} = 9,7$ nm ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ Fläche).

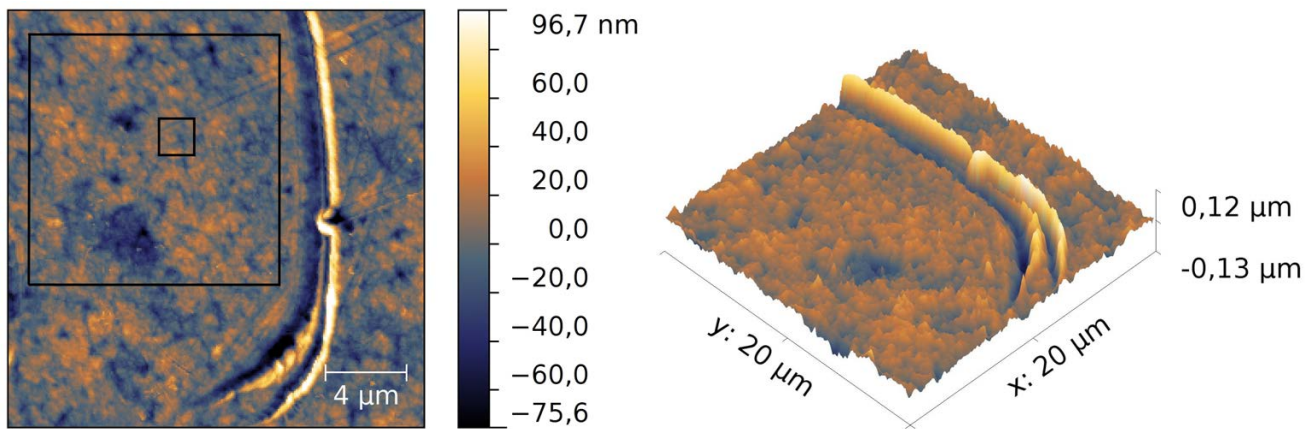


Abbildung 5.11: AFM-Aufnahmen der unbehandelten Oberfläche einer PMMA-Faser. Der sichtbare Kratzer misst in der Tiefe ca. 150 nm (peak-to-peak). Die Rauheit der Oberfläche in den eingezeichneten Quadraten neben dem Kratzer ist $r_{RMS} = 14,4$ nm ($12\text{ }\mu\text{m} \times 12\text{ }\mu\text{m}$) bzw. $r_{RMS} = 9,7$ nm ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$). Diese Werte werden als die Rauheit der unbeschädigten PMMA Oberfläche angenommen.

Die bestimmte intrinsische Oberflächenrauheit der PMMA-Faser ist höher als der angestrebte Wert von < 1 nm. Damit wäre sie im Ausgangszustand selbst unbeschädigt kaum für OLEDs verwendbar. Um hier eine Verbesserung zu erreichen, wurde der Ansatz der Glättung durch eine Polymerlösung verfolgt, wie beim Überdecken der Oberflächenrauheit eines flachen ITO Substrats. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit einer Doppelschicht, aufgetragen aus zwei Polymerlösungen, die intrinsische Oberflächenrauheit ausreichend reduziert werden kann. Eine Voraussetzung für diese Technik ist, dass die für die Beschichtung verwendeten Lösungen die Oberfläche des Substrats gut benetzen, da sonst unbeschichtete Bereiche oder eine noch rauere Oberfläche entstehen können [88]. Bei einer Mehrfachbeschichtung mit unterschiedlichen Lösungen ist eine weitere Voraussetzung die Verwendung orthogonaler Lösungsmittel, um nicht die Faser oder die vorangegangene Schicht aufzulösen [82, 89].

Für die Glättung der PMMA-Faser wird zunächst eine Schicht Polyvinylalkohol (PVA) aus wässriger Lösung (3 Gew% gelöst in DI-Wasser) mittels Dipcoating aufgebracht und getrocknet. Im nächsten Schritt wurde eine Schicht PMMA (6 Gew% gelöst in Toluol) aufgebracht und getrocknet. Die Abnahme der Rauheit durch die beschriebene Glättung wurde mittels AFM-Aufnahmen dokumentiert. Abbildung 5.12 zeigt eine $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ Aufnahme der unbehandelten Faser. Bei dieser Auflösung ergibt sich eine Rauheit von $r_{RMS} = 4,8$ nm. Wie in der folgenden Abbildung 5.13 zu sehen, reduziert sich die Rauheit nach der Beschichtung mit PVA um die Hälfte auf $r_{RMS} = 2,4$ nm. In Abbildung 5.14 ist schließlich die Oberfläche nach der Beschichtung mit PMMA gezeigt. Dabei ist die Rauheit weiter reduziert auf einen Wert von $r_{RMS} = 0,9$ nm und

entspricht damit der geforderten Oberflächengüte für OLEDs. Die Verwendung von Lösungen niedrigerer Konzentration führen bei beiden Polymerlösungen zu einer geringeren Glättung. Höhere Konzentrationen (PVA ab 5 Gew%, PMMA ab 8 Gew%) bildeten beim Trocknen zusätzliche Strukturen, welche die Rauheit wieder erhöhten.

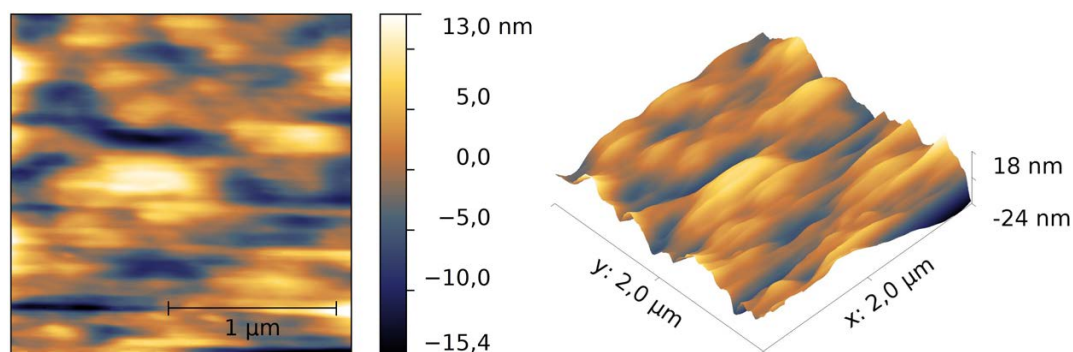


Abbildung 5.12: AFM-Aufnahmen eines nicht verkratzten Bereichs der unbehandelten Oberfläche einer PMMA Faser. Die Rauheit ergibt sich zu $r_{RMS} = 4,8$ nm.

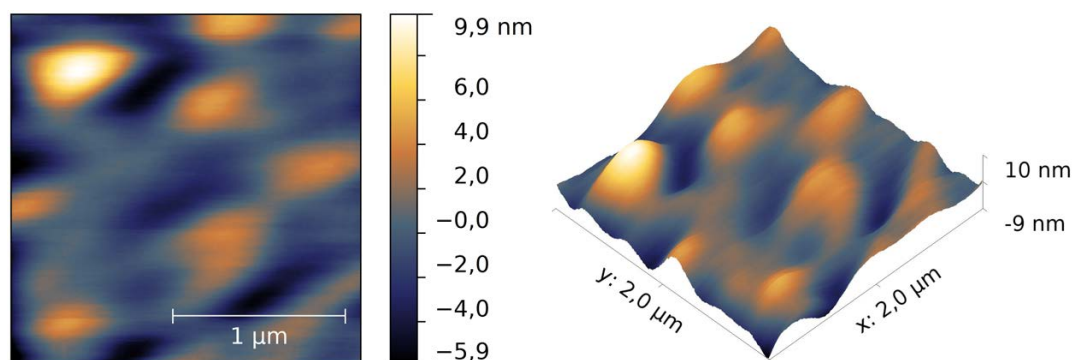


Abbildung 5.13: AFM-Aufnahmen einer gleichen Faser wie in Abbildung 5.12 nach der Beschichtung mit PVA. Die Rauheit reduziert sich auf $r_{RMS} = 2,4$ nm.

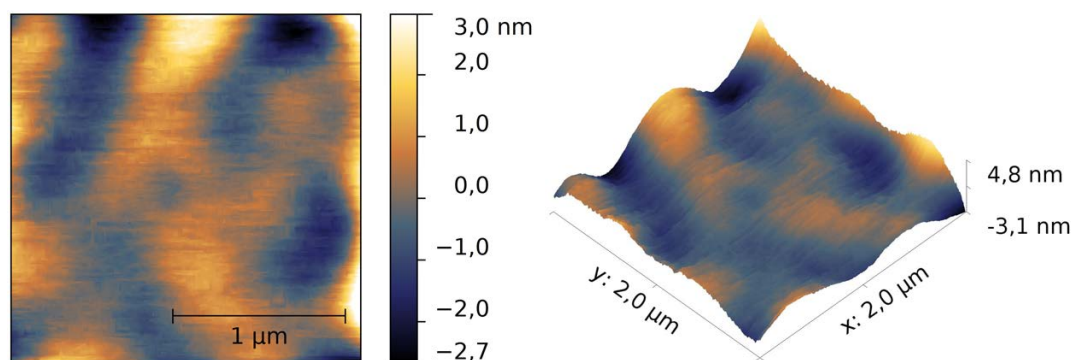


Abbildung 5.14: AFM-Aufnahmen einer gleichen Faser wie in Abbildung 5.13 nach der Beschichtung mit einer weiteren Schicht, diesmal aus PMMA. Die Rauheit ist weiter reduziert auf $r_{RMS} = 0,9$ nm und entspricht damit den formulierten Anforderungen für OLEDs.

Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass eine Verwendung der PMMA-Faser für OLEDs nach einer Glättung möglich sein kann. Jedoch müsste hierfür zunächst die Ursache der ursprünglichen Kratzer in der Oberfläche behoben werden, da diese durch die Beschichtung nicht ausreichend überdeckt werden.

Um die Fasern trotz der Defekte verwendbar zu machen, wurde ein thermisches Ausheilen der Faseroberfläche oberhalb der Glasübergangstemperatur ausgetestet, die für PMMA im Bereich von $T_g = 72 - 128^\circ\text{C}$ dokumentiert ist [90–92]. Jedoch zeigte sich beim Überschreiten von T_g eine zu starke Veränderung der Fasercharakteristik. In Abbildung 5.15 sind bei verschiedenen Temperaturen behandelte Faserstücke ursprünglich gleicher Länge gezeigt. Bei einer Auslagerung über 10 min bei einer Temperatur von 150°C verdoppelt sich der Durchmesser von $500\text{ }\mu\text{m}$ auf 1 mm , während sich die Länge der Faser etwa halbiert. Gleichzeitig nimmt die Steifigkeit der Faser deutlich zu, was der gewünschten Flexibilität entgegenwirkt. Ursache für die Verformung ist der in Abschnitt 2.3 beschriebene Abbau innerer Spannungen, welche wahrscheinlich beim Ziehen und Straffen der Fasern im Herstellungsprozess eingebracht wurden [84].

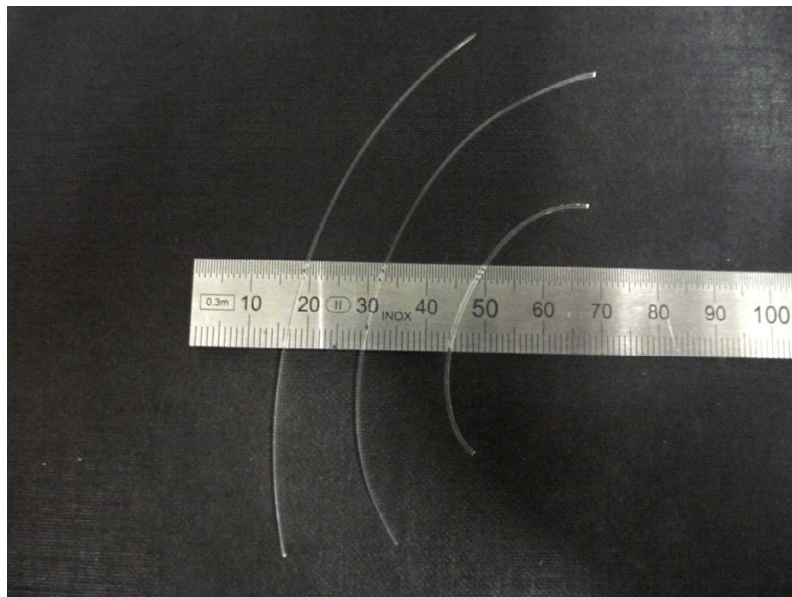


Abbildung 5.15: PMMA-Faserstücke gleicher Ausgangslänge nach thermischer Behandlung. V. l. n. r. Ausgangszustand, nach 10 min Auslagerung bei 120°C und 150°C . Bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur von PMMA, zwischen $72 - 128^\circ\text{C}$ [90–92], verändert sich die Fasercharakteristik durch Abbau innerer Spannungen im Material. Während Steifigkeit und Durchmesser zunehmen, reduziert sich die Länge der Faser.

Welche dramatischen Folgen die Defekte in der Faseroberfläche haben, zeigt der Versuch, eine OLED trotz dieser Kratzer auf einer, wie oben beschrieben, mit Polymer geglätteten Faser aufzubauen. Das Ergebnis des Versuchs war eine kurzgeschlossene Struktur, die bereits bei Spannungen unter 10 V schnell zum Schmelzen der Faser führte. Eine mikroskopische Aufnahme eines elektrisch zerstörten Bauteils ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Die Struktur der OLED ist die

Gleiche, die später erfolgreich auf Glassubstraten umgesetzt wurde und im folgenden Kapitel 5.3 vorgestellt wird. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die PMMA-Faser als Substrat in dieser Arbeit verworfen. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Glättung defektfreier Oberflächen sind jedoch eine gute Ergänzung für weitere Versuche an polymeren Fasern.

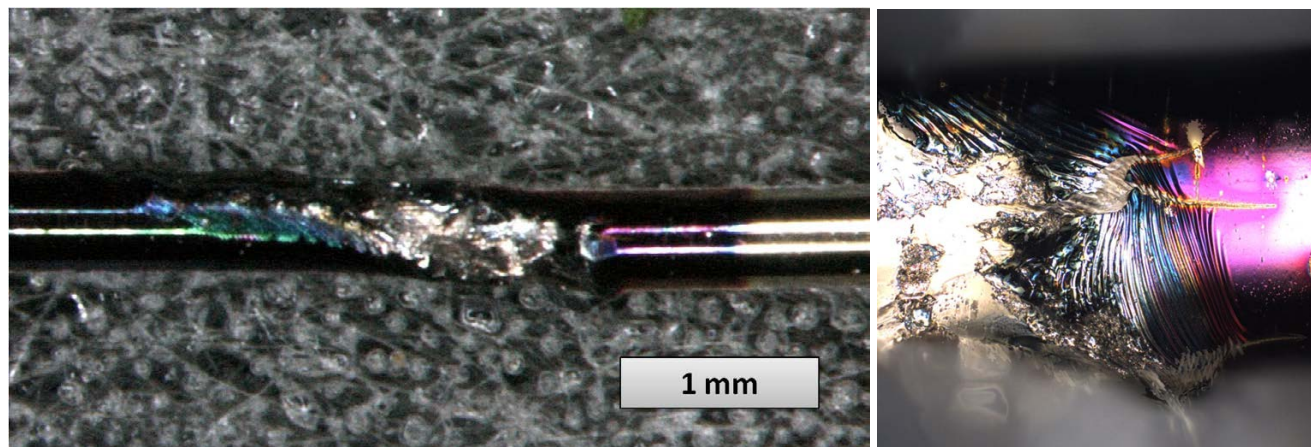


Abbildung 5.16: Mikroskopaufnahme und Detailansicht einer geschmolzenen OLED auf einer PMMA-Faser mit einem Durchmesser von $500\text{ }\mu\text{m}$. Der beschriebene Glättungsprozess mit Polymerlösungen überdeckt weder die Defekte noch die Kratzer der Faseroberfläche. Daher kommt es im Bauteil immer zu Kurzschlüssen, die bereits bei Spannungen unter 10 V zum Schmelzen der Faseroberfläche und damit zur Zerstörung des Bauteils führen.

5.1.4 Polymerummantelte Glasfasern

Anders als die vollständig polymeren PMMA-Fasern erlauben die in Kapitel 5.1.2 vorgestellten mit ETFE ummantelten Fasern eine thermische Behandlung der Oberfläche. Durch die Kombination von Glaskern und Polymermantel ist es möglich, das Polymer aufzuschmelzen, ohne dass die Faser ihre Form verändert. Gleichzeitig unterstützt der Mantel die mechanische Stabilität, sodass auch die dünnsten verwendeten Fasern mit einem Kerndurchmesser von $230\text{ }\mu\text{m}$ ($500\text{ }\mu\text{m}$ inkl. ETFE) durch die Reinigung im Ultraschallbad nicht geschwächt werden.

Abbildung 5.17 zeigt eine 3D-Laser Scanning Mikroskop Aufnahme der Oberfläche des unbehandelten ETFE-Mantels. Die bereits von den anderen Fasern bekannten Kratzer in der Oberfläche sind gut zu erkennen. Aus dem 3D-Scan kann das Oberflächenprofil und damit die Tiefe der Kratzer bestimmt werden. Das Oberflächenprofil entlang der eingezeichneten Linie ist neben der Aufnahme aufgetragen und zeigt Kratzer mit einer Tiefe von bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$.

Der Prozess der Glättung ist sehr einfach und kann grundsätzlich sogar mit einer Heißluftpistole ($T_{\text{max}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) innerhalb von Sekunden händisch durchgeführt werden. Um den Prozess besser kontrollieren zu können, wurde er in einem Ofen durchgeführt. Die Fasern werden bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von ETFE ausgelagert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die später für OLEDs verwendeten Bereiche während der thermischen Behandlung frei hängen. Somit kann das Polymer ungehindert aufschmelzen und wieder erstarren, und formt

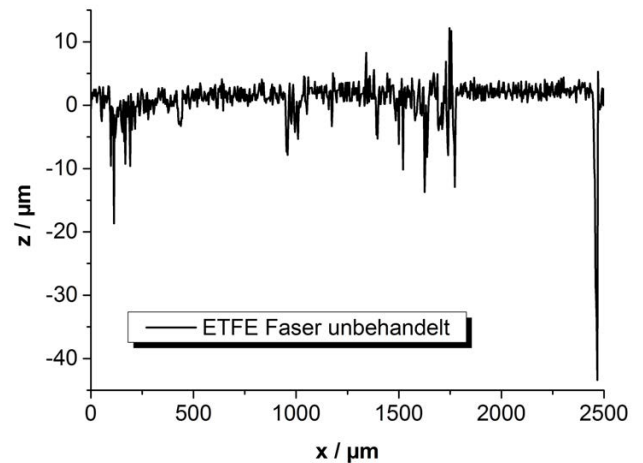
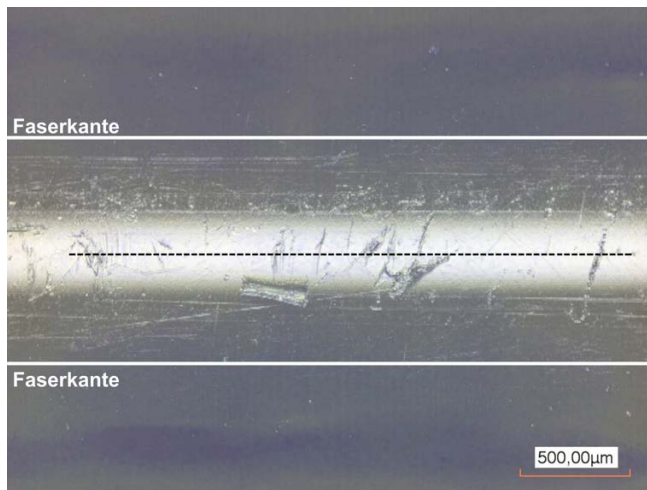


Abbildung 5.17: 3D-LSM Aufnahme der Oberfläche des unbehandelten ETFE-Mantels (Faserdurchmesser $1040\text{ }\mu\text{m}$). Das Oberflächenprofil entlang der eingezeichneten Linie zeigt über $40\text{ }\mu\text{m}$ tiefe Kratzer. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Faserkanten hervorgehoben.

so die gewünschte glatte Oberfläche. Der Schmelzpunkt des ETFE-Puffermantels wurde mit dem differentiellen Kalorimeter zu $T_m(\text{ETFE}) = 250\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt und entspricht damit Werten aus der Literatur [93]. Das entsprechende DSC-Spektrum ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Die Schmelztemperatur ist aus dem Maximum des endothermen Schmelzpeaks abgeleitet.

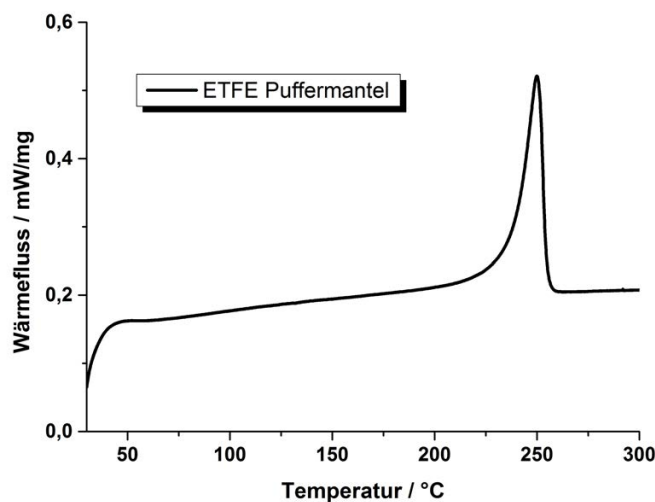


Abbildung 5.18: DSC-Spektrum des ETFE-Puffermantels im Temperaturbereich von $30 - 300\text{ }^\circ\text{C}$. Der endotherme Peak oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt das Schmelzen des Materials an. Die Schmelztemperatur leitet sich aus der Lage des Maximums als $T_m(\text{ETFE}) = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ab.

Der Glättungsprozess wurde in einem Trockenschrank und einem Muffelofen getestet. Im *Trockenschrank Typ T 12 der Firma Heraeus* mussten die Fasern für 5 Minuten bei einer Einstellung von $250\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert werden. In dem später verwendeten *Muffelofen Typ L 3/11/P330 der Firma Nabertherm* wurde für das gleiche Ergebnis eine Auslagerung über 16 ± 2 Minuten bei einer Einstellung von $280\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt. Zusätzlich musste dieser Ofen für mindestens 2 Stunden

vorgeheizt werden. Der Unterschied in der Temperatureinstellung und die Variation in der Zeit werden auf eine inhomogene Wärmeverteilung im Muffelofen zurückgeführt. Trotz der deutlich längeren Prozessdauer wurde der Muffelofen wegen seines Standorts bevorzugt. So konnten alle Arbeitsschritte im selben Labor stattfinden und transportbedingte Verunreinigungen der Fasern wurden vermieden.

Wie erfolgreich der beschriebene Glättungsprozess ist, wird in Abbildung 5.19 deutlich. Die 3D-LSM Aufnahme zeigt die nun defektfreie Oberfläche zusammen mit dem bestimmtem Oberflächenprofil. Es handelt sich dabei um dieselbe 100 mm lange Faser wie in Abbildung 5.17. Die ursprünglichen Kratzer in der Oberfläche sind nach dem Wiedererstarren des ETFE ausgeheilt und im Oberflächenprofil ist nur noch das Untergrundrauschen der Messung zu erkennen. Zur genaueren Untersuchung wurde eine Aufnahme mit dem AFM gemacht, die in Abbildung 5.20 gezeigt ist. Die Rauheit der Oberfläche ist mit $r_{RMS} = 11$ nm etwas niedriger als jene der PMMA-Faser ($r_{RMS} = 14,4$ nm, vgl. Abbildung 5.11) und entspricht Rauheiten, die für ETFE-Oberflächen dokumentiert sind [94]. Auch wenn dieser Wert noch weit über der für OLEDs erwünschten Rauheit liegt, ist es möglich, funktionierende OLEDs auf diesen Fasern aufzubauen, wie in Kapitel 5.5.4 gezeigt wird.

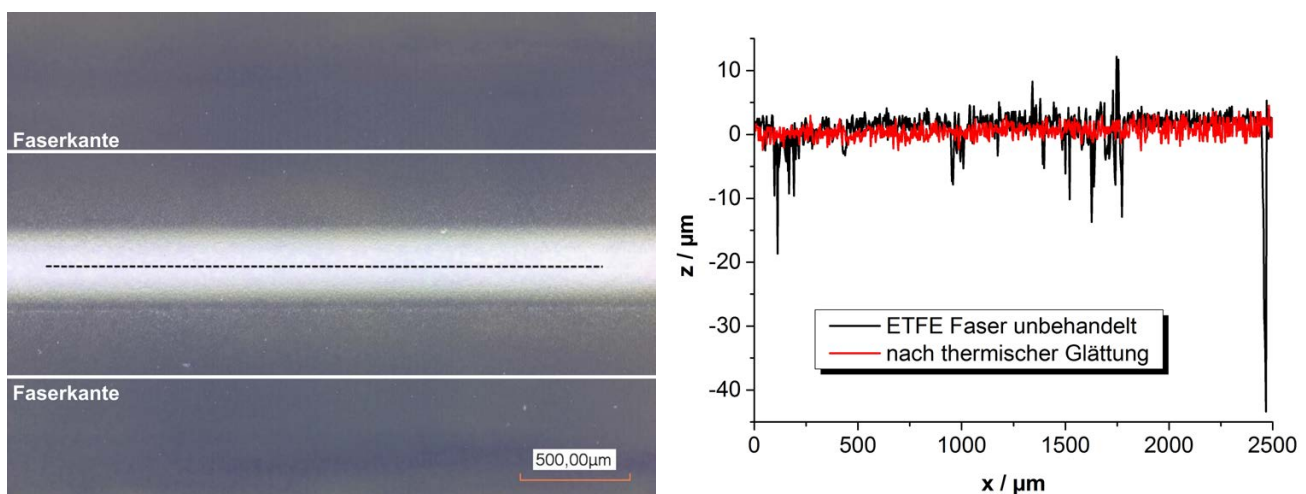


Abbildung 5.19: 3D-LSM Aufnahme der Oberfläche des thermisch geglätteten ETFE-Mantels derselben Faser wie in Abbildung 5.17. Im Oberflächenprofil entlang der eingezeichneten Linie sind nun keine Kratzer mehr vorhanden. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Faserkanten hervorgehoben.

Eine weitere Glättung mittels Polymerlösungen war nicht erfolgreich, da die geringe Oberflächenspannung des ETFE das vollständige Benetzen der Faser erschwert [93]. Alle Versuche mit Lösungen aus PVA (DI-Wasser), PS oder PMMA (jeweils in Butylacetat) mit Konzentrationen zwischen 3 Gew% und 9 Gew% zeigten dabei nur unvollständige Benetzung, wie in Abbildung 5.21 am Beispiel einer PMMA-Lösung (6 Gew% in Butylacetat) zu sehen ist. Hier würde die Verwendung von Fasern mit einem Puffermantel aus PMMA eine Alternative bieten. Da solche aber Fasern nicht zur Verfügung standen, konnte dies in dieser Arbeit nicht untersucht werden.

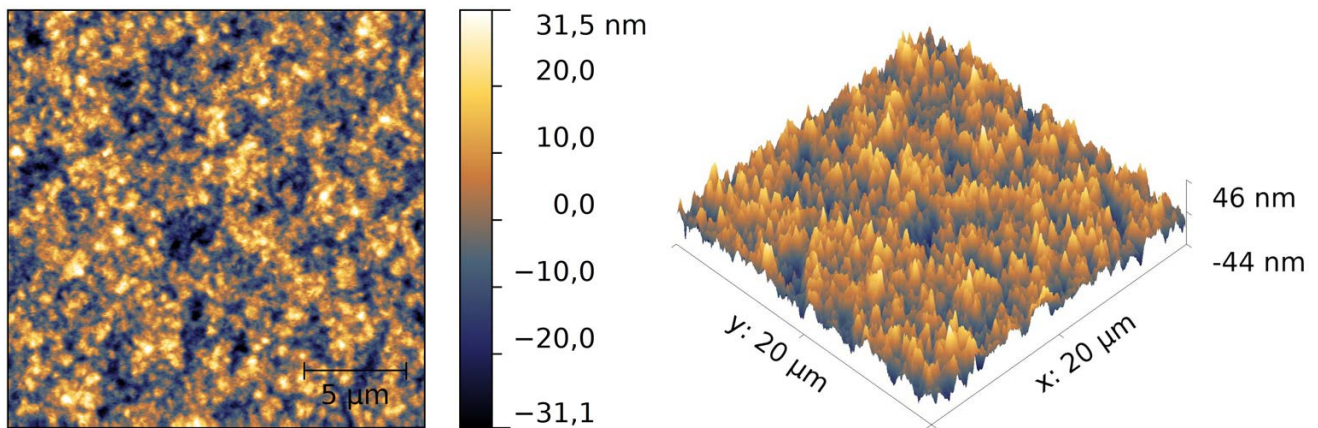


Abbildung 5.20: AFM-Aufnahmen der thermisch geglätteten ETFE Oberfläche. Die Rauheit ergibt sich zu $r_{RMS} = 11 \text{ nm}$.

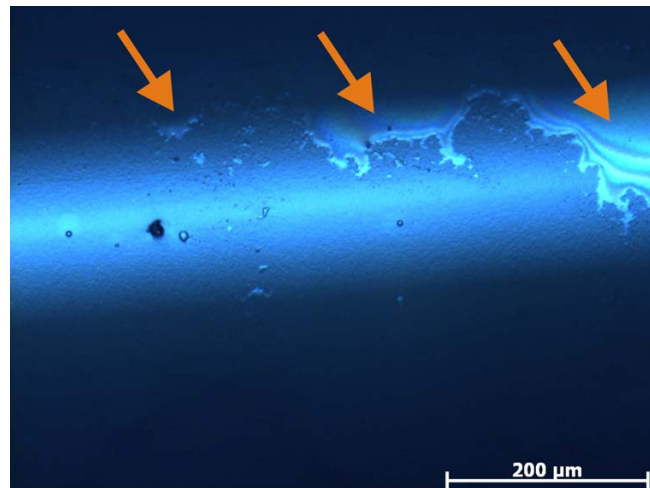


Abbildung 5.21: Mikroskopische Aufnahme der ETFE ummantelten Faser nach Tauchbeschichtung mit PMMA (6 Gew% in Butylacetat). Wie auch bei Verwendung wässriger Lösungen ist keine vollständige Benetzung zu erreichen. Zur besseren Veranschaulichung sind die benetzten Bereiche markiert.

Theoretisch müsste das beschriebene Konzept der Glättung durch Aufschmelzen des Mantelmaterials auf andere Kern-Mantel-Systeme ohne Glaskern übertragbar sein. Dies ist ein interessanter Ansatz in Hinblick auf das Ziel, rein polymere Fasern zu verwenden. Dabei reicht es jedoch nicht aus, ein Kernmaterial zu verwenden, dessen Schmelzpunkt höher liegt als derjenige des Mantelmaterials. Um die Formstabilität der Faser zu gewährleisten, muss auch der Glasübergang des Kerns höher liegen als der Schmelzpunkt des Mantels, da sonst innere Spannungen ein Verziehen der Faser auslösen könnten (vgl. Kapitel 5.1.3).

In Tabelle 5.2 sind die Schmelzpunkte von Polymeren zusammengestellt, die in Form reiner Polymerfasern in der herkömmlichen Textilherstellung Verwendung finden. Aus den gezeigten Werten folgt, dass ein Kernmaterial mit $T_g > 280^\circ\text{C}$ ideal wäre, um alle genannten Polymere als Mantelmaterialien tragen zu können. Polymere, die diesen Anforderungen genügen, finden

sich z. B. in der Gruppe der Polyimide [95–97]. Ein Vertreter dieser Gruppe ist das Fasermaterial P84® ($T_{g,P84} = 315^{\circ}\text{C}$ Evonik), das als Fleece bereits in Brandschutzkleidung eingesetzt wird, da es nicht schmilzt und sein Glasübergang sehr hoch liegt [98].

Tabelle 5.2: Schmelzpunkte von Polymeren in textiler Anwendung

Polymer	Abk.	Handelsname	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	Referenz
Polyethylenterephthalat	PET	Polyester	243–260	[99, 100]
Polymethylmethacrylat	PMMA	15% in Polyacryl	180–228	[101, 102]
Polyamid 6.6	PA 6.6	Nylon	245–268	[99, 103, 104]

5.1.5 Zusammenfassung: Verwendbare Fasersubstrate

Die Oberflächenstruktur verschiedener Fasertypen wurde untersucht, um deren Eignung als Substrat für organische Halbleiterbauteile zu evaluieren. Aufgrund der hohen Anforderung von OLEDs bezüglich einer geringen Oberflächenrauheit wurde eine Rauheit von $r_{RMS} < 1\text{ nm}$ als Referenzwert gewählt, mit dem alle Faseroberflächen verglichen wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei kommerziellen Fasern grundsätzlich eine Vorschädigung der Oberfläche erwartet werden muss. Die Schäden sind herstellungs-, lagerungs- oder transportbedingt und entstehen wahrscheinlich durch Reiben der Faseroberfläche an umliegenden Oberflächen. Da optische Glasfasern mit einem Schutzmantel versehen sind, haben sie solche Defekte nicht und erwiesen sich zunächst als glatt genug für die Verwendung als OLED-Substrat. Weil sie aber ohne den Schutzmantel bei der Handhabung ihre mechanische Stabilität verlieren, konnten sie nicht verwendet werden. Im Labormaßstab war jedoch eine gezielte Herstellung „frischer“ Glasfasern möglich, die für die spätere Fertigung von OLEDs verwendet werden konnten (s. Kapitel 5.5).

Polymerfasern erwiesen sich als grundsätzlich ungeeignet. Die Ansätze, die Oberfläche nachträglich wieder zu glätten, ergaben keine ausreichende Reduktion der Oberflächendefekte. Es wurde aber gezeigt, dass Fasern mit einem hochschmelzenden Kern und einem schmelzbaren Polymer als Mantel durch eine thermische Behandlung in den unbeschädigten Ausgangszustand zurückversetzt werden können. Durch die Einfachheit und mögliche Geschwindigkeit dieser Behandlung, ist diese theoretisch sogar für kontinuierliche Prozesse anwendbar. Um die hohe intrinsische Rauheit der Polymeroberflächen zu reduzieren, können Fasern mit Polymerlösungen geglättet werden. Durch das Aufbringen einer Doppelschicht von PVA und PMMA auf die Oberfläche einer PMMA-Faser konnte deren Rauheit so von $r_{RMS} > 10\text{ nm}$ auf $0,9\text{ nm}$ reduziert werden, was ihre Verwendung als OLED-Substrat grundsätzlich möglich macht.

5.2 Faser-Kondensatoren und Vorarbeiten für Transistoren

Die homogene Schichtbildung auf allen Oberflächen während der chemischen Abscheidung aus der Gasphase machen Parylen C zu einem guten Kandidaten als Dielektrikum in Faser-OFETs. In flacher Geometrie ist dessen erfolgreiche Verwendung bereits bekannt. Hierbei wurde das Parylen als alleiniges Dielektrikum mit einer Dicke ab 400 nm [105], als 25 nm dünne Schicht in Kombination mit Al_2O_3 [106] oder als hydrophobes Material auf SiO_2 zur Verbesserung der Elektronenbeweglichkeit im Leitungskanal des Transistors verwendet [107]. Des Weiteren liegt es mit einer relativen Permittivität von $\epsilon_r = 3,15$ (Wert bei 60 Hz) [77] im Bereich anderer polymerer Dielektrika, die in OFETs Verwendung finden [78]. Als erstes aktives Bauteil auf einem Fasersubstrat wurde daher ein Kondensator mit Parylen C als Dielektrikum realisiert. Dieses Bauteil gibt Aufschluss über die Verwendbarkeit von Parylen C als Gate-Dielektrikum in OFETs.

Zusätzlich wurde mit der Strukturierung eines Transistorkanals auf einer Faser das in Kapitel 4.2 beschriebene Maskensystem der Rotationsbeschichtungsanlage getestet. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. Die ursprünglich noch angestrebte Fertigung eines vollständigen OFETs konnte im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr umgesetzt werden.

5.2.1 Der Kondensator auf einer Faser

Für die Fertigung von Kondensatoren wurden PMMA-Fasern mit einem Durchmesser von 500 μm zunächst vollständig mit 40 nm Aluminium beschichtet. Anschließend wurden sie mit einer 525 nm dicken Parylen C-Schicht überzogen. Dabei wurde die spätere Kontaktfläche des inneren Al-Kontaktes mit Adhäsionsfolie abgeklebt, um eine Beschichtung an dieser Stelle zu verhindern. Schließlich wurde ein 35 mm langer Teil der Faser mit 40 nm Al beschichtet. Abbildung 5.22 zeigt die verwendete Schichtstruktur und ein Foto des Kondensators.

Die mittels Impedanzspektroskopie gemessene Kapazität des Kondensators ist in Abbildung 5.23 gezeigt und ergab eine Kapazität der Bauteile von 3,4 nF. Das Messergebnis ist damit um die Hälfte niedriger als die nach Gleichung 2.7 theoretisch berechnete geometrische Kapazität von 6,1 nF. In Abbildung 5.23 mit aufgetragen ist die reelle Impedanz Z' , also der elektrische Widerstand des Kondensators, der für niedrige Frequenzen im Hz-Bereich nur Werte von 2 M Ω zeigte. Mit dem für Parylen C angegebenen spezifischen Volumenwiderstand von $8,8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ [77] und der Geometrie des Bauteils ergibt sich ein theoretischer elektrischer Widerstand des Dielektrikums von $8,4 \times 10^{12} \Omega$. Zusammen mit der parallel geschalteten geometrischen Kapazität sollte der Wert der reellen Impedanz bei 1 Hz bei 26 M Ω , also um eine Größenordnung höher als der gemessene Wert, liegen. Durch die grundsätzliche Funktionsfähigkeit des Bauteils als Kondensator konnte aber gezeigt werden, dass die mit der Rotationsbeschichtungsanlage hergestellten Metallschichten leitfähig und leicht kontaktierbar sind. Sie konnten somit ohne Anpassung als Kontakte verwendet werden.

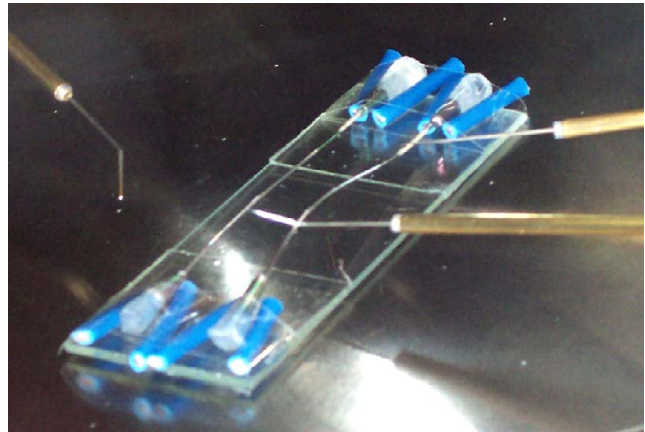
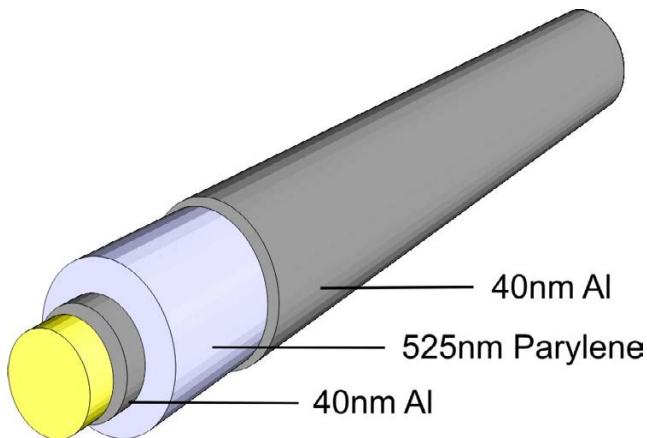


Abbildung 5.22: Links: Verwendete Struktur des Faserkondensators mit Parylen C auf einer PMMA-Faser. Der Kondensator erstreckt sich entsprechend der Abmessungen des äußeren Kontakts über 35 mm der Faser. Rechts: Foto der Kontaktierung eines der beschriebenen Kondensatoren.

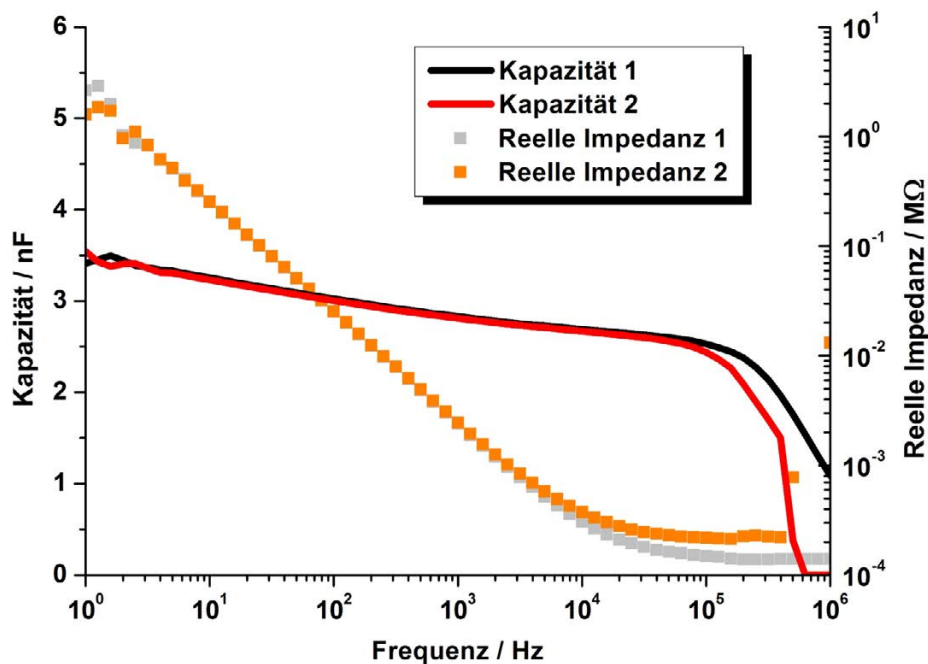


Abbildung 5.23: Kapazität und reelle Impedanz (elektrischer Widerstand) zweier Parylen C-Faserkondensatoren als Funktion der Frequenz gemessen mit Impedanzspektroskopie. Die Kapazität entspricht nur etwa der Hälfte der theoretisch berechneten geometrischen Kapazität von 6,1 nF.

Wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, sind die Oberflächen der verwendeten PMMA-Fasern immer verkratzt. Um zu überprüfen, ob die Kratzer oder das Parylen C selbst den beobachteten niedrigen Widerstand verursachen, wurde eine Messreihe mit flachen Bauteilen durchgeführt. Hierfür wurde die auch für flache OLEDs verwendete Diodenstruktur auf ITO-Substraten verwendet. Nach der Beschichtung der gereinigten Substrate mit Parylen C wurde jeweils eine 140 nm dicke Al-Schicht als Rückkontakt aufgedampft. Untersucht wurden Bauteile mit 114 nm, 301 nm,

570 nm und 1234 nm dicken Parylen C Schichten. Das Ergebnis der Impedanzspektroskopie ist in Abbildung 5.24 dargestellt und die bestimmten Kennwerte der Bauteile in Tabelle 5.3 mit den theoretisch berechneten Werten zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Eigenschaften der charakterisierten Kondensatoren. Für den theoretisch berechneten Bauteilwiderstand bei 1 Hz wurde der spezifische elektrische Widerstand der Parylen-Schicht parallel zu deren geometrischer Kapazität angenommen. Der gemessene Widerstand der Kondensatoren wurde bei der angegebenen Spannung nach dem Ohmschen Gesetz bestimmt.

Substrat	Parylen C Dicke / nm	C_{geo} nF (60 Hz)	C_{mess} nF	Z'_{theo} M Ω (1 Hz)	Z'_{mess} M Ω	R_{theo} M Ω	R_{mess} M Ω
Faser	525	6,1	3,4	26	2	$8,4 \times 10^6$	2,5 (5 V)
ITO flach	114	2,4	2,4	66	4	10×10^6	1,5 (50 V)
	301	0,9	0,95	177	8	26×10^6	10 (50 V)
	570	0,5	0,46	318	14	50×10^6	278 (50 V)
	1234	0,2	0,24	796	27	109×10^6	$1,5 \times 10^6$ (50 V)

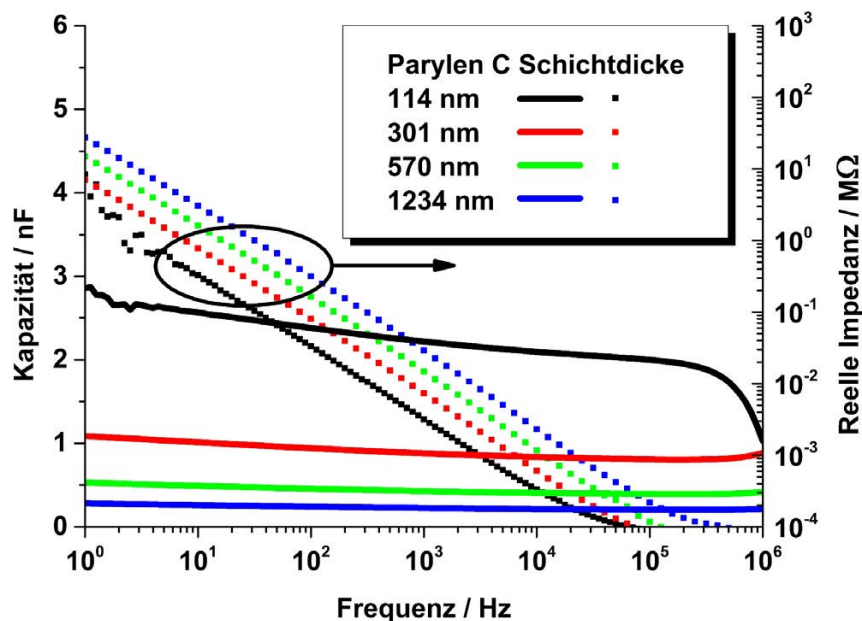


Abbildung 5.24: Kapazität und reelle Impedanz flacher Parylen C-Kondensatoren als Funktion der Frequenz. Für alle gemessenen Schichtdicken entspricht die Kapazität der berechneten geometrischen Kapazität.

Für die flachen Bauteile stimmt die gemessene Kapazität mit der geometrischen Kapazität überein. Trotzdem ist, wie auch bei dem Faser-Kondensator, die reelle Impedanz der flachen Bauteile um eine Größenordnung geringer als deren theoretischer Wert. Aufgrund dieser Ergebnisse wird geschlossen, dass der zu niedrige elektrische Widerstand des Parylen C seine Ursache nicht nur in der verkratzten Faseroberfläche, sondern auch in der Schicht selber hat. Dies deckt sich mit dem Bericht über eine grundsätzliche Porosität in Parylen C-Filmen [108]. Für kleinere

Schichtdicken als 1000 nm ist diese Porosität besonders ausgeprägt. Erst oberhalb dieser Dicke geht das Material in die dichtere Volumenphase über [109]. Es wird daher angenommen, dass dieses Verhalten der Grund für die Abweichung zwischen der gemessenen und der berechneten reellen Impedanz ist.

Die höhere Porosität bei dünneren Schichten sollte eigentlich auch für eine geringere relative Permittivität der Schicht sorgen [109]. Jedoch zeigen die Ergebnisse der flachen Proben übereinstimmende Werte für geometrische und gemessene Kapazität. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden. Warum die Kapazität des Faser-Kondensators unter dessen geometrischer Kapazität liegt, kann daher nicht eindeutig auf eine reduzierte relative Permittivität zurückgeführt werden. Ein Einfluss des Substrates und/oder dessen verkratzter Oberfläche kann nicht ausgeschlossen werden.

Für die Verwendung von Parylen C in Transistoren ist der Gleichstromwiderstand wichtiger als der Wechselstromwiderstand. Der Gleichstromwiderstand muss möglichst groß sein, um bei angelegter Gate-Spannung Leckströme durch das Dielektrikum zu minimieren. Deshalb wurden bei allen beschriebenen Proben Stromdichte-Spannungs-Kennlinien gemessen. Diese sind in Abbildung 5.25 aufgetragen. Die Kennlinie der 114 nm und der 301 nm dicken Parylen C-Schicht zeigt bereits für Spannungen < 10 V Stromdichten größer als 10^{-5} mA/mm². Bei Erhöhung der Spannung auf 50 V steigt die Stromdichte für beide Schichtdicken auf Werte $> 5 \times 10^{-4}$ mA/mm² an. Die Kennlinie der 570 nm dicken Schicht zeigt bis 10 V eine Stromdichte um 2×10^{-8} mA/mm². Diese steigt mit zunehmender Spannung auf 2×10^{-5} mA/mm² bei 50 V. Die Stromdichte der 1234 nm dicken Schicht steigt bis 50 V nur geringfügig an und liegt stets unter 5×10^{-9} mA/mm².

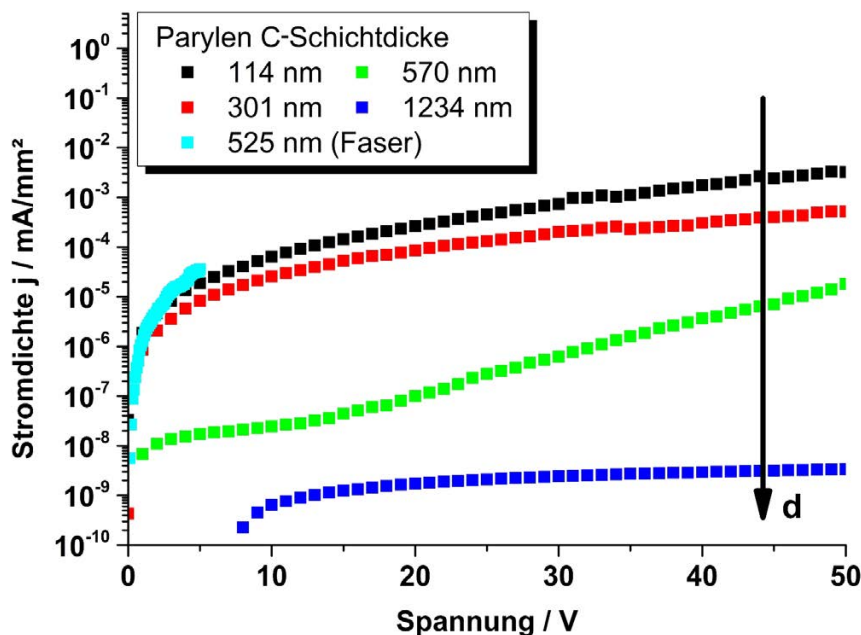


Abbildung 5.25: Strom-Spannungs-Kennlinien der Parylen C-Kondensatoren mit unterschiedlicher Schichtdicke.

Aus den Messwerten bei 50 V wurden die elektrischen Widerstände der Schichten nach dem Ohmschen Gesetz berechnet. Zum Vergleich wurde aus dem spezifischen Widerstand von Parylen C jeweils der theoretische Widerstand abgeleitet. Alle bestimmten Widerstände sind ebenfalls in Tabelle 5.3 eingetragen. Die theoretischen Widerstände der Bauteile liegen zwischen $10^7 - 10^8 \text{ M}\Omega$. Dagegen zeigen die Messwerte der Parylen C-Schichten bis zu Dicken von 570 nm Widerstände unterhalb von $10^3 \text{ M}\Omega$. Erst die 1234 nm dicke Schicht hat mit $1,5 \times 10^6 \text{ M}\Omega$ einen deutlich höheren Widerstand, der jedoch immer noch um zwei Größenordnungen geringer ist als der theoretische Wert ($109 \times 10^6 \text{ M}\Omega$). Diese Ergebnisse unterstützen die oben beschriebene Theorie der erhöhten Porosität in Parylen C Schichten mit einer Dicke unter 1000 nm. Der elektrische Widerstand nähert sich erst bei höherer Schichtdicke dem Volumenwiderstand an.

Die Kennlinie des Faserkondensators wurde aufgrund der schnell ansteigenden Stromdichte nur bis zu einer Spannung von 5 V aufgenommen, da bei der rauen Faseroberfläche lokale Kurzschlüsse zu befürchten waren. Die Stromdichte durch die 525 nm dicke Parylen C-Schicht bei 5 V liegt drei Größenordnungen über der des flachen Kondensators mit etwa der gleichen Dicke (570 nm) und sogar höher als bei dem flachen, 114 nm dicken Kondensator.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Parylen C als alleiniges Material ab einer Schichtdicke von 500 nm für die Verwendung als Dielektrikum in Faser OFETs durchaus verwendbar ist. Dies deckt sich mit dem Ergebnis von flexiblen Transistoren in flacher Geometrie, über die ab einer Schichtdicke von 400 nm berichtet wird [105]. Die von *Cosseddu et al.* beschriebene Kombination aus einer dünnen Parylen C-Schicht mit einer unterstützenden Schicht aus Al_2O_3 ist ein vielversprechender Ansatz zur Verbesserung des Systems [106]. Der geringe elektrische Widerstand des gezeigten Faserkondensators wird auf das Substrat und dessen verkratzte Oberfläche zurückgeführt. Eine mögliche Erklärung für den Effekt ist eine Injektion von Ladungsträgern über die Feldüberhöhung an den Kratzerspitzen [110]. Daher sollte für zukünftige Experimente die Verwendung glatter Fasern angestrebt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch weitere Experimente zugunsten der Fertigung flexibler Faser-OLEDs zurückgestellt.

5.2.2 Versuche zur Strukturierung eines Transistorkanals

Die Geometrie des Transistorkanals ist entscheidend für den Drainstrom, den ein Transistor für eine gegebene Gatespannung trägt. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, skaliert er direkt mit dem Verhältnis der Kanalbreite W zur Kanallänge L . Um auf möglichst kleiner Fläche einen großen Wert für W/L zu erhalten, werden in der Regel Interdigitalstrukturen verwendet [111, 112]. Hierbei bestehen die beiden Kontakte aus mehreren zwischen- (*lat.* „inter“) einander angeordneten Fingern (*lat.* „digitus“), die so für eine große Kanalbreite sorgen. Zur besseren Veranschaulichung ist eine Interdigitalstruktur schematisch in Abbildung 5.26 gezeigt. Alternativ ist es möglich, einen sehr kurzen Kanal zu strukturieren, um W/L groß zu machen.

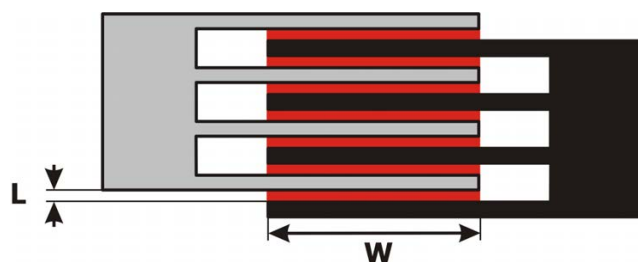


Abbildung 5.26: Schematische Darstellung einer Interdigitalstruktur für die Realisierung breiter Transistorkanäle auf kleinen Flächen. Zwischen den Fingern der beiden Kontakte (Grau/Schwarz) sind 7 Kanäle (Rot) mit einer gesamten Breite von $7W$ enthalten.

Auf Fasern kann ein Transistorkanal z. B. durch Rotation über einer senkrecht dazu stehenden Faser strukturiert werden. Dabei ist die Breite des Kanals jedoch auf den Faserumfang beschränkt. Werden Source und Drain jedoch als Helixstruktur umeinander gewickelt realisiert, sind auch auf Fasersubstraten sehr breite Kanäle möglich. Ähnlich wie bei der Interdigitalstruktur können die helixförmigen Leiterbahnen so umeinander geführt werden, dass ein Transistorkanal mit doppelter Helixlänge entsteht. Zur besseren Veranschaulichung sind die beschriebenen Kontaktgeometrien für Faser-OFETs in Abbildung 5.27 schematisch dargestellt.

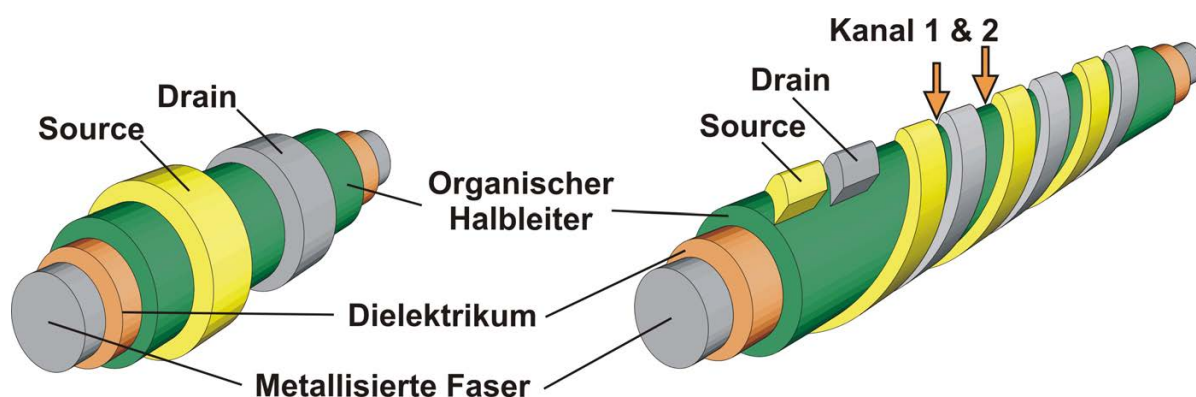


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung der diskutierten Geometrien für Faser-OFETs. **Links:** Lineare Struktur mit einer Kanalbreite entsprechend dem Faserdurchmesser. **Rechts:** Helixstruktur für die Realisierung breiterer Kanäle.

Bei der Strukturierung eines möglichst kurzen Transistorkanals mittels Schattenmasken ist eine gute Abbildungsgenauigkeit entscheidend, um etwa einen durch verschmierte Kanten verursachten Kurzschluss zu vermeiden. Da die Fasern zwecks vollständiger Nutzung des Umfangs während der Beschichtung rotieren, kann die Schattenmaske nicht, wie bei flachen Substraten üblich, in Kontakt mit der Substratoberfläche sein [113]. Zusätzlich zeigte sich, dass immer von einem geringen Axialschlag in der Faserrotation ausgegangen werden muss. Daher muss ein zusätzlicher Abstand eingehalten werden.

Für die Bestimmung der Abbildungsgenauigkeit der verwendeten Maskenanordnung wurden Fasern mit einem Durchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$ als Maske senkrecht zu den rotierenden Fasern in

einen Maskenschlitten eingespannt. Die rotierenden Fasern wurden bei einem Maskenabstand von 4 mm mit einer 60 nm dicken Silberschicht bedampft. Abbildung 5.28 zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme des abgeschatteten, unbeschichteten Bereichs auf der Faser. Der Messbalken gibt die Lage der 250 μm Faser an. Der von ihr abgeschattete Bereich hat eine Breite von ca. 150 μm . Die Kanten wurden aufgrund des Abstands zwischen Maske und Fasersubstrat sowie des Axialschlags nicht scharf abgebildet, sondern über ca. 50 μm verschmiert. Dies entspricht folglich der Abbildungsgenauigkeit für das beschriebene System. Für die Strukturierung von OLEDs, bei denen lediglich der direkte elektrische Kontakt von Anode und Kathode verhindert werden muss, ist diese Abbildungsgenauigkeit vollkommen ausreichend. Für OFETs bedeutet eine Abbildungsgenauigkeit von 50 μm , dass ein Transistorkanal unter 100 μm Breite in dieser Maskenanordnung nicht ohne Kurzschlussrisiko realisierbar ist. Für Teststrukturen werden z. B. von *Benson et al.* durchaus OFETs mit einer Kanallänge von 100 μm bei gleichzeitiger Kanalbreite von 8 mm verwendet [114]. Auf einer Faser wäre diese Kanalbreite nur mit der beschriebenen Helixstruktur realisierbar. In der einfachen Struktur wäre die Breite selbst auf einer relativ dicken Faser mit 1 mm Durchmesser auf den Umfang von nur ca. 3,14 mm limitiert. Eine Verwendung der beschriebenen Helixstruktur ist daher erstrebenswert, um die Transistorströme zu erhöhen.

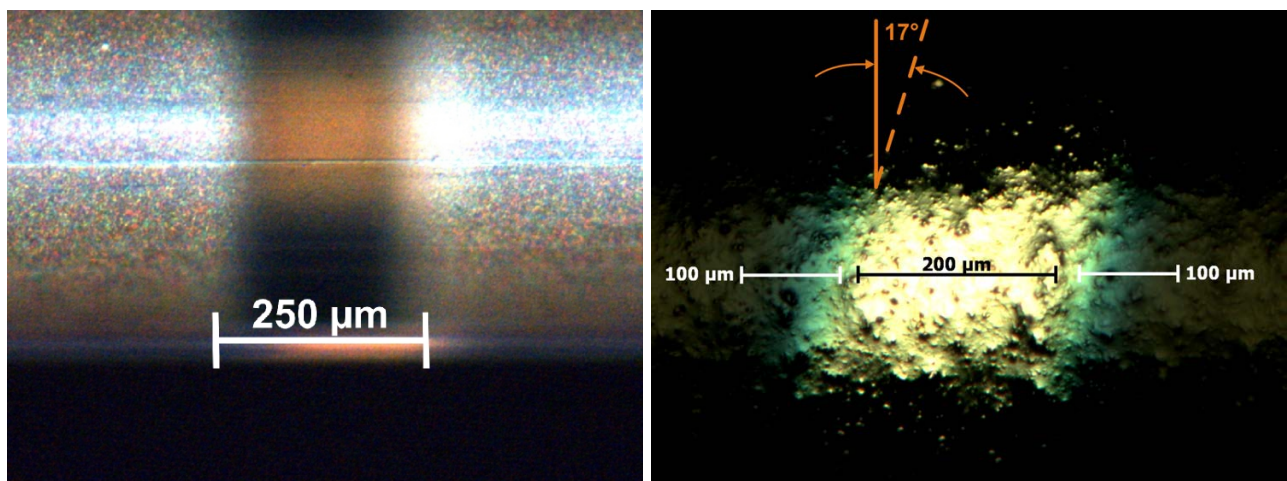


Abbildung 5.28: Links: Abgeschatteter Bereich auf einer mit 60 nm Ag beschichteten Faser. Als Schattenmaske wurde eine quer zum Substrat eingespannte Faser mit dem eingezeichneten 250 μm Durchmesser in 4 mm Entfernung verwendet. Es ergibt sich eine Abbildungsgenauigkeit von ca. 50 μm . Rechts: Ag-Helix auf lackierter Faser. Die 25 nm dicke Ag-Schicht wurde mit einem ca. 200 μm breiten, in 4 mm Entfernung synchron bewegten Spalt strukturiert. Die Ausrichtung des Spalts zur Fasersenkrechten betrug ca. 17°. Für diese Aufnahme wurde die Faser vorher mit schwarzem Lack beschichtet, um die dünne Ag-Schicht besser sichtbar zu machen. Die erkennbare Rauheit der Oberfläche ist eine Folge der Lackierung. Die Abbildungsgenauigkeit ist mit ca. 75 μm geringer als bei nicht bewegter Maske.

Um die Strukturierung von Helixstrukturen zu testen, wurde ein Kanal durch synchrone Maskenbewegung auf einer Faser abgebildet. Der Maskenspalt von ca. 200 μm hatte dabei einen Winkel von ca. 17° zur Fasersenkrechten und die Maske einen Abstand von 4 mm zur rotierten

Faser. Als Material für die Helix wurde ebenfalls Silber verwendet. Mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,2 U/min und einer Aufdampfrate von ca. $2,6 \text{ \AA/s}$ ergab sich eine Schichtdicke von ca. 25 nm. Um diese trotz der hohen Transparenz besser sichtbar zu machen, wurde die Faser zuvor mit schwarzem Lack beschichtet. Die lackierte Faser hatte einen Durchmesser von 1,1 mm. Daraus ergab sich ein Maskenvorschub von 3,46 mm/U ($\approx 0,69 \text{ mm/min}$). Die Mikroskopaufnahme einer der aufgetragenen Helixwindungen ist rechts in Abbildung 5.28 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Abbildungsgenauigkeit mit ca. 75 \mu m geringer ist, als bei ruhender Maske. Die geringere Abbildungsgenauigkeit ist durch die 3D-Oberfläche der Faser bedingt, welche mit einem linearen Spalt als Maske nicht ideal strukturiert werden kann. Wie in Abbildung 5.29 dargestellt, gibt es an der an- und abrollenden Seite der Faser einen Bereich, der eigentlich nicht mit bedampft werden soll. Im Vergleich zum linearen Verlauf des Spalts muss für den Verlauf der idealen Helix die Strecke auf dem Bogenmaß der Faseroberfläche verwendet werden. In der für die Strukturierung relevanten 2D-Projektion der Faser ergibt sich am Rand eine Abweichung von $(\pi/2 - 1) \cdot r \cdot \tan \theta \approx 0,57 \cdot r \cdot \tan \theta$, wobei r der Faserradius und θ der Winkel des Spalts zur Fasersenkrechten ist. Der Faktor $\pi/2$ ergibt sich aus der zu betrachtenden Vierteldrehung der Faser. Die Abbildungsgenauigkeit wird also besser, wenn r und/oder θ klein sind. Alternativ könnte die Maske in engem Kontakt um die Faser gelegt und mit rotiert werden, wie in einem Patent von *Jacobsen und Wells* vorgesehen [115].

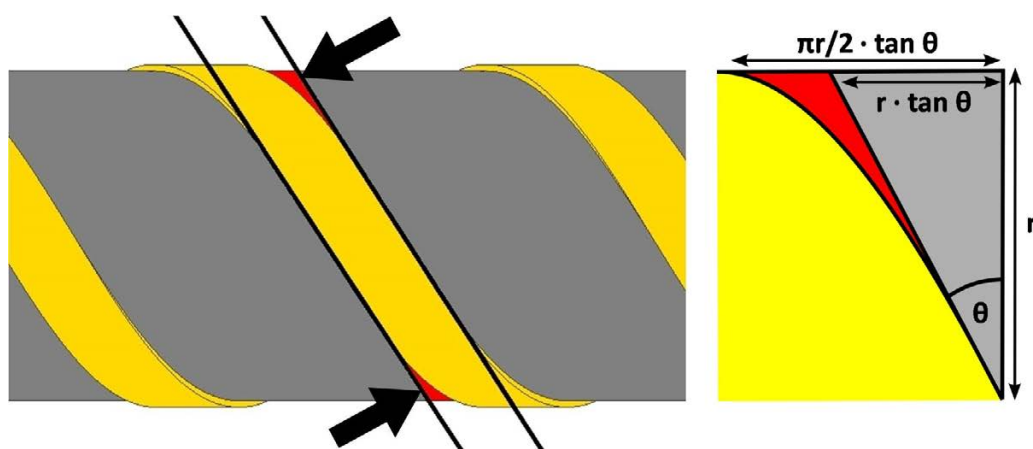


Abbildung 5.29: Bei der Strukturierung einer fortlaufenden Helix mit einem linearen Spalt kommt es am Rand der Faser zu einer Abweichung, die eine verschmierte Kante erzeugt. Die Abweichung ergibt sich mit dem Faserdurchmesser r und dem Winkel θ des Spalts zur Fasersenkrechten zu $(\pi/2 - 1) \cdot r \cdot \tan \theta \approx 0,57 \cdot r \cdot \tan \theta$.

Für das beschriebene System würde sich aus $\theta = 17^\circ$ und $r = 0,55 \text{ mm}$ eine Abweichung von 95 \mu m ergeben. Hierbei muss zusätzlich die Ungenauigkeit durch den Faserabstand berücksichtigt werden. Die bestimmte Abbildungsgenauigkeit liegt mit ca. 75 \mu m jedoch niedriger. Wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt, wird der Randbereich einer Faser nicht mitbeschichtet, da wahrscheinlich der Winkel der Oberflächennormalen zur Dampfrichtung zu groß ist. Hierdurch wirkt sich die Abweichung des Helixverlaufes nicht in vollem Umfang aus, da diese nur im nicht beschichteten

Rand besonders groß ist. Gleichzeitig muss die Ungenauigkeit durch den Maskenabstand im nicht beschichteten Randbereich nicht mehr addiert werden. Grundsätzlich zeigt die realisierte Helix, dass eine Strukturierung von Helixstrukturen in der gefertigten Rotationsbeschichtungsanlage möglich ist und für zukünftige Experimente mit Faser-OFETs zur Verfügung steht. Für eine bessere Abbildungsgenauigkeit sollte jedoch geprüft werden, wie weit sich der Maskenabstand reduzieren lässt, ohne die Fasern zu beschädigen.

5.2.3 Zusammenfassung: Faser-Kondensatoren und Vorarbeiten für Transistoren

Parylen C wurde als Dielektrikum für einen Faser-OFET in Kondensatorstrukturen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei Schichtdicken ab 500 μm gut eignet und einen ausreichend kleinen Leckstrom zeigt. Dünnere Schichten sind, wahrscheinlich aufgrund einer Porosität des Materials, elektrisch nicht ausreichend dicht. Anhand eines Faserkondensators konnte gezeigt werden, dass sich Parylen C, wie erwartet, auch gut auf Fasern abscheiden lässt. Hierbei kann eine zu raue Faseroberfläche jedoch zu einem erhöhten Leckstrom führen und sollte vermieden werden.

Die Strukturierung von Transistorkanälen wurde mit dem Maskensystem der Rotationsbeschichtungsanlage getestet. Dabei ist es auch mit einem Maskenabstand von 4 mm möglich, einen 100 μm langen Kanal zu strukturieren. Für eine möglichst große Kanalbreite sollte für Faser-OFETs eine Helixstruktur der Kontakte angestrebt werden, deren Machbarkeit experimentell gezeigt werden konnte. Um die Abbildungsgenauigkeit weiter zu verbessern, sollte für zukünftige Experimente mit Faser-OFETs jedoch versucht werden, den Maskenabstand zur Faser zu reduzieren.

5.3 Ableitung des Schichtaufbaus faserförmiger OLEDs

Bedingt durch die Geometrie ist bei faserförmigen OLEDs eine Lichtemission, bei der die emittierende Fläche optisch untersucht werden kann, nur nach Außen möglich. Für den Schichtaufbau bedeutet dies, dass der äußere, zuletzt aufgebrachte Kontakt eine ausreichende Transparenz haben muss. Für diese Arbeit wurden deshalb unterschiedliche Kontaktmaterialien auf deren Transparenz und Leitfähigkeit hin untersucht. Darauf aufbauend wurde dann die OLED-Struktur für faserförmige Bauteile abgeleitet und mit Bauteilen gleicher Schichtstruktur auf flachen Substraten verglichen.

Ein Standardsystem für flache OLEDs ist eine mit PEDOT:PSS beschichtete Anode aus ITO (s. Kapitel 5.1) und eine Kathode aus Lithiumfluorid (LiF) und Aluminium [116–118]. Die Lichtauskopplung geschieht hierbei über das transparente ITO, das in der Regel direkt auf ein ebenfalls transparentes Substrat (Glas, Polymerfolie) aufgebracht ist. Ein direkter Transfer dieses Systems auf Fasern würde die Lichtemission ins Faserinnere bedingen, wodurch das Einkoppeln von Licht in einen Lichtwellenleiter möglich wäre. Jedoch sind ITO-beschichtete Fasern nicht kommerziell erhältlich und der Beschichtungsprozess in der entwickelten Rotationsbeschichtungsanlage nicht möglich. ITO war daher als Kontaktmaterial nicht verfügbar. In der ersten vorgestellten Faser-OLED von *O'Connor et al.* wurde die Anode durch eine mit Aluminium unterlegte Nickel-Schicht realisiert, auf die 3 nm Kupferphthalocyanin (CuPc) aufgebracht wurden [3]. Für diese Arbeit wurde Gold als alternatives Anodenmaterial mit gut angepasster Austrittsarbeit gewählt (vgl. Kapitel 3.1.2).

Bei der Kathode aus LiF und Aluminium bewirkt die 0,7 Å dünne LiF-Schicht durch die Reaktion mit dem darüber liegenden Aluminium eine n-Dotierung des kontaktierten Halbleiters [116–119]. Hierdurch wird eine gute Injektion von Elektronen ermöglicht. Alternativ können Materialien mit einer geringen, an das LUMO angepassten Austrittsarbeit verwendet werden. So ist zum Beispiel Calcium mit einer Austrittsarbeit von 2,9 eV gut geeignet [69]. Allerdings sind diese Materialien sehr reaktiv. Deshalb werden Calcium-Kontakte zum Schutz vor Oxidation in der Regel mit einer nicht reaktiven oder passivierenden Metallschicht (Au, Ag, Al, etc.) überdeckt. In der vorliegenden Arbeit wurde von der Verwendung von Calcium-Kontakten auf Fasern abgesehen, um bei der Realisierung faserförmiger OLEDs den Einfluss degradierender Kontakte nicht berücksichtigen zu müssen. Stattdessen sollten LiF/Al-Kontakte als Kathode verwendet werden. Eine Inversion der Schichtfolge, bei der eine Kathode aus Aluminium gefolgt von LiF als Erstes auf die Fasern aufgebracht werden könnte, erzielt nur eine geringere Injektion von Elektronen als die Folge von Al nach LiF [117]. Die Kathode mit LiF/Al muss demnach als Letztes aufgebracht und folglich semitransparent realisiert werden. In der Arbeit von *O'Connor et al.* wurde dies mit einer 15 nm dicken Al-Schicht realisiert [3]. Da Al-Schichten dieser Dicke jedoch erfahrungsgemäß nicht gut leitfähig sind, wurden aufgedampfte Schichten aus Gold und Silber vergleichend zu Aluminium untersucht, um die Leitfähigkeit der Kathode zusätzlich zu unterstützen.

5.3.1 Anode und semitransparente Kathode

Die Transmission der Metallschichten wurde für Schichtdicken von 10 nm bis 40 nm bestimmt. Angestrebt wurde eine Transmissivität von 50 % im Bereich des Emissionsspektrums von Alq_3 bei gleichzeitig ausreichender Leitfähigkeit der Metallschicht. In Abbildung 5.30 sind die Transmissionspektren der Metallschichten für Schichtdicken von 15 nm bzw. 16 nm zusammen mit dem Emissionsspektrum der Elektrolumineszenz von Alq_3 gezeigt.

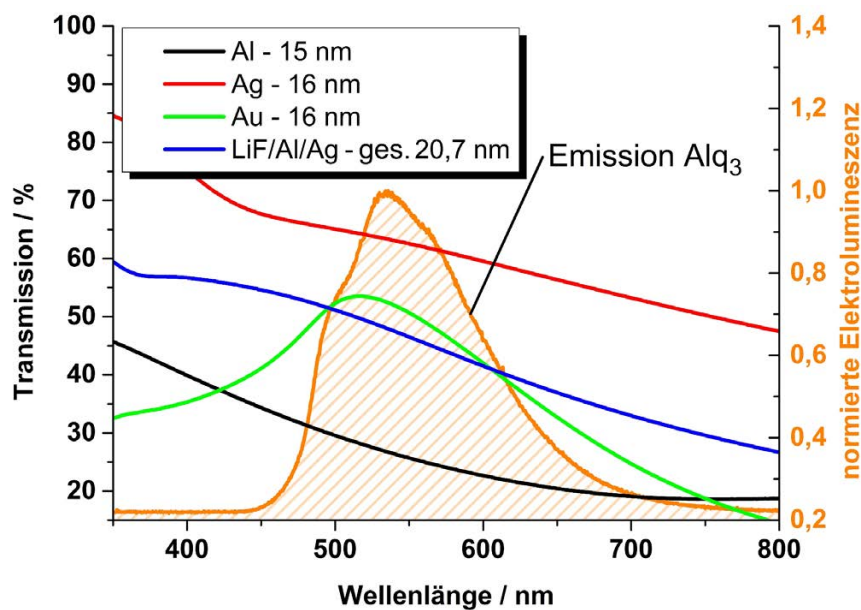


Abbildung 5.30: Transmission dünner Metallschichten (15 nm Al, 16 nm Ag, 16 nm Au) sowie der verwendeten semitransparenten Kathode (0,7 nm LiF/5 nm Al/15 nm Ag). Zur Veranschaulichung des relevanten Spektralbereichs ist das Emissionsspektrum der Elektrolumineszenz des Halbleiters Alq_3 mit aufgetragen.

Das Transmissionsspektrum der 15 nm dicken Al-Schicht zeigt im Bereich der Alq_3 -Emission Werte von 20–30 %. Damit ist der gemessene Wert doppelt so hoch, wie für eine Al-Schicht dieser Dicke theoretisch berechnet [120]. Die Transmission der Au-Schicht zeigt den bekannten Verlauf mit einem Maximum oberhalb von 500 nm [121]. Für die 16 nm dicke Au-Schicht liegt die Transmission der Alq_3 -Emission zwischen 45–55 %. Bei gleicher Schichtdicke zeigt Silber die besten Werte in der Transmissivität mit über 60 %. Dies stimmt mit den in der Literatur dokumentierten Werten für dünne Ag-Schichten überein [122]. Daher wurde die Al-Schicht in einer LiF/Al Kathodenstruktur auf 5 nm reduziert und eine Ag-Schicht mit 15 nm Schichtdicke darüber gedampft. Das Ergebnis ist eine semitransparente Kathode, deren Transmissionsspektrum in Abbildung 5.30 mit aufgetragen ist. Es liegt mit 40–50 % kaum unter den Werten der etwa 5 nm dünneren Au-Schicht. Die Kathode erfüllt damit hinsichtlich der Transmission also nahezu ideal den angestrebten Wert von 50 %.

Der Flächenwiderstand der Metallschichten wurde mittels 4-Punkt-Messung bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.31 aufgetragen. Als Vergleichswert für eine ausreichende Leitfähigkeit wurde der Flächenwiderstand der Standard ITO-Substrate mit einem Wert von $< 15 \Omega_{\square}$ gewählt. Der Flächenwiderstand der Al-Schichten ist auch für 30 nm größer als $65 \Omega_{\square}$. Die 16 nm Ag-Schicht hat einen Flächenwiderstand von $25 \Omega_{\square}$. Aus anderen Quellen ist bekannt, dass Silber einen um 50 % geringeren Flächenwiderstand haben kann [122]. Die Ursache für den höheren Widerstand wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht untersucht. Für Au-Schichten konnten nur ab Schichtdicken über 30 nm sinnvolle Werte bestimmt werden, da eine Kontaktierung ohne Ablösen der dünneren Schichten nicht möglich war. Damit erwies sich Silber auch hinsichtlich der Leitfähigkeit und Kontaktierbarkeit als bestes Material. Für die Struktur der semitransparenten Kathode mit 0,7 nm LiF/5 nm Al/15 nm Ag ergibt sich schließlich ein Flächenwiderstand von $20 \Omega_{\square}$ und entspricht damit fast dem gewählten Vergleichswert von $15 \Omega_{\square}$.

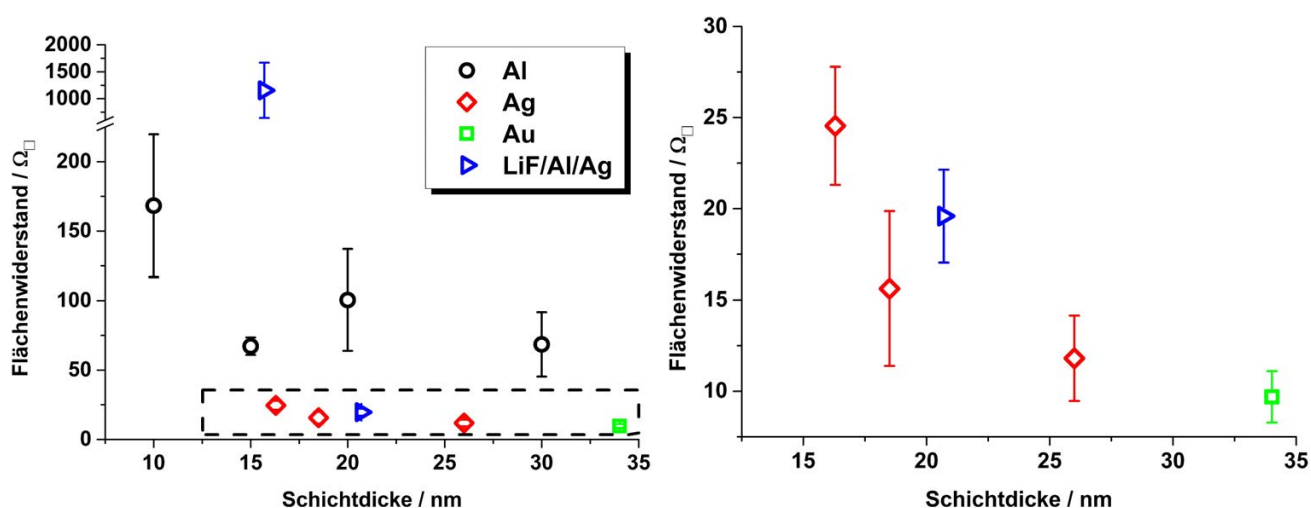


Abbildung 5.31: Schichtwiderstand dünner Schichten aus Au, Al und Ag sowie der semitransparenten Kathode mit 0,7 nm LiF/5 nm Al und variabler Ag-Schichtdicke (rechts: vergrößerter Ausschnitt des eingezeichneten Bereichs). Gezeigt ist der Mittelwert mit Standardabweichung einer Messreihe mit jeweils 3 Messungen pro Schichtdicke.

5.3.2 Vergleich mit Strukturen auf flachen Substraten

Auf der Grundlage der bisher vorgestellten Überlegungen und Ergebnisse wurde die angestrebte OLED-Struktur für Fasersubstrate definiert. Entsprechend der Aufgabenstellung im LUMOLED-Projekt stand die Verwendung der niedermolekularen Halbleiter α -NPD und Alq₃ im Fokus der vorliegenden Arbeit. Als Anode wurde Gold mit einer Schichtdicke von 30 nm verwendet, da hierfür die ausreichende Leitfähigkeit nachgewiesen wurde. Sie wurde zur Vermeidung von Problemen beim Kontaktieren der weichen Goldschicht mit 20 nm Silber unterlegt. Als Kathode wurde die beschriebene semitransparente Kathode angestrebt. Hierbei sollten die Schichten der Metalle aber zunächst mit 5 – 10 nm Al und 20 – 30 nm Ag etwas dicker ausgelegt sein und im

Verlauf der Experimente reduziert werden. Die Schichtdicke des Halbleiters wurde mit 150 — 200 nm dicker gewählt als bei flachen OLEDs üblich, um eventuell vorhandene Defekte in der Faseroberfläche oder unerwartete Abweichungen in der Schichtbildung puffern zu können. Die beschriebene Struktur ist in Abbildung 5.32 schematisch dargestellt.

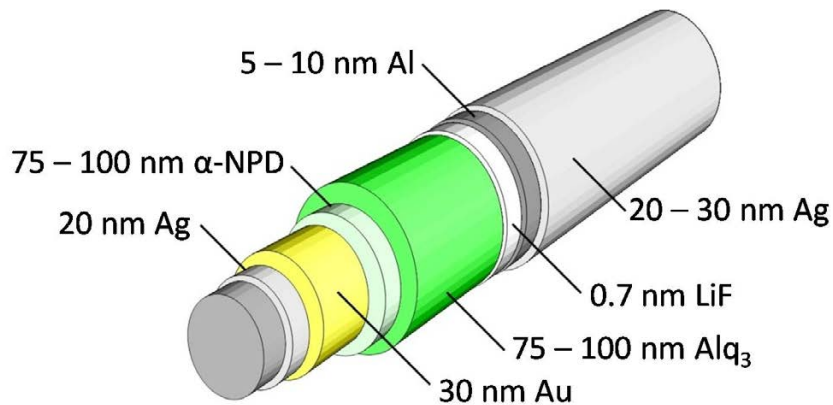


Abbildung 5.32: Schematische Darstellung der angestrebten Struktur für faserbasierte OLEDs wie aus den Voruntersuchungen abgeleitet.

Variation der Kathode

Vor der Realisierung auf Fasern wurde die Struktur in flacher Geometrie getestet, um deren Auswirkung auf die elektrische und optische Charakteristik von Bauteilen zu untersuchen. Hierbei stand die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der OLEDs im Vordergrund. Im ersten Schritt wurde die Standardkathode von 0,7 nm LiF mit 80 nm Al durch die semitransparente Struktur ersetzt und die Charakteristik der Bauteile mit der Standardstruktur verglichen. Die bei der Herstellung verwendeten Prozessparameter sind im Anhang A.1 zusammen gefasst. Die Kennlinien und die detaillierte Struktur der OLED im Vergleich zum Standardbauteil sind in Abbildung 5.33 dargestellt.

Die Charakterisierung wurde in der Ulbrichtkugel durchgeführt und die externe Quanteneffizienz (EQE) berechnet. Zu sehen ist, dass die Stromdichte der OLED mit semitransparenter Kathode bei einer Feldstärke von 10^8 V/m im Vergleich zur Standardstruktur von 18 mA/cm^2 auf 5 mA/cm^2 sinkt. Da gleichzeitig die Lichtemission anteilig stärker abnimmt, fällt die EQE im Vergleich zur Ausgangsstruktur von 1,26 % auf 0,90 % (jeweils bestimmt bei 10^8 V/m). Da die Lichtemission bei gleicher Feldstärke von ca. $0,4 \times 10^8$ V/m einsetzt, wird davon ausgegangen, dass sich die Build-In Spannung der OLED trotz der dünneren Aluminiumschicht und der zusätzlichen Silberschicht nicht geändert hat.

Standardkathode



Neue Kathode

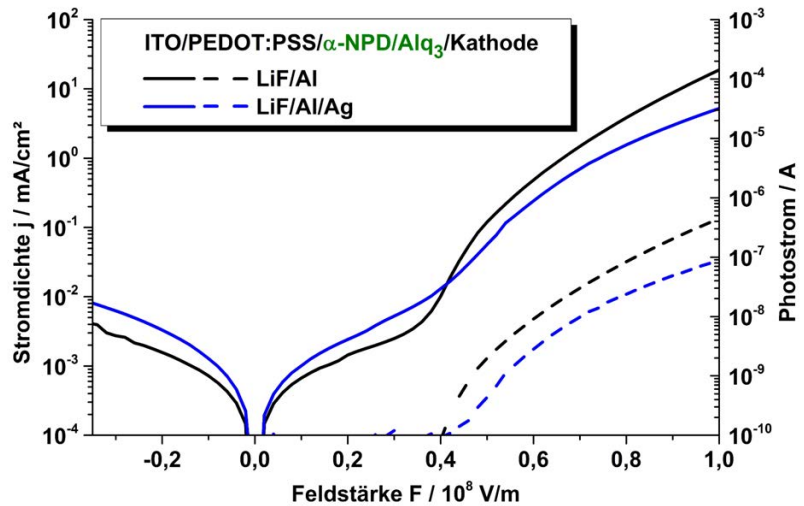
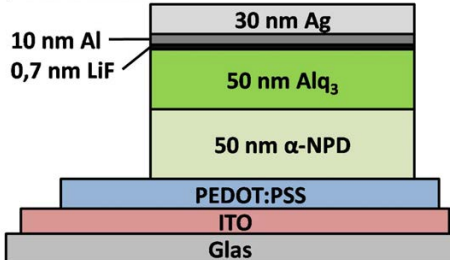


Abbildung 5.33: Struktur und Kennlinien einer Standard $\text{Alq}_3/\alpha\text{-NPD}$ OLED mit LiF/Al-Kathode im Vergleich zur semitransparenten LiF/Al/Ag Kathode. Sowohl Stromdichte (—) als auch gemessener Photostrom (---) nehmen bei Verwendung der neuen Struktur innerhalb einer Größenordnung ab. Die EQE bei 10^8 V/m reduziert sich von 1,26 % (LiF/Al) auf 0,90 % (LiF/Al/Ag).

Variation der Anode

Im nächsten Schritt wurde bei Verwendung der semitransparenten Kathode die Anode aus ITO/PEDOT:PSS durch eine 50 nm dicke Schicht aus Gold ersetzt. Ein Unterlegen der Au-Schicht mit Silber wurde dabei nicht benötigt, da die Kontaktflächen mit ITO unterlegt waren. Die Kennlinien sind zusammen mit der detaillierten OLED-Struktur in Abbildung 5.34 vergleichend mit dem vorangegangenen Bauteil mit Standardanode dargestellt. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Schichtdicke der Halbleiter auf insgesamt 150 nm erhöht wurde, da die OLEDs mit Gold-Anode bei einer Schichtdicke von 100 nm viele elektrische Ausfälle durch Kurzschluss zeigten. Trotzdem zeigt die Stromdichte bei Verwendung der Gold-Anode einen unruhigen Verlauf ohne deutlich sichtbaren Wendepunkt. Für Feldstärken von $0,7 - 1 \times 10^8$ V/m zeigen beide Strukturen bis zum Maximalwert von 5 mA/cm^2 den gleichen Verlauf der Stromdichte. Der gemessene Photostrom ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als im vorherigen Experiment (s. Abb. 5.34), was zum Teil auf die dickeren Halbleiterschichten, jedoch hauptsächlich auf die nicht mehr transparente Anode zurückzuführen ist. Die EQE verringert sich daher bei Verwendung einer 50 nm Au-Anode deutlich von 0,90 % (ITO/PEDOT:PSS) auf einen Wert von 0,05 % bei 10^8 V/m.

Der unruhige Verlauf der Stromdichte bei niedrigen Feldern ist ein deutlicher Hinweis auf eine raue Kontaktgrenzfläche [110] und zeigt, dass die Au-Anode nicht homogen aufwächst. Dies deckt sich mit dem Bericht über Agglomeration bei der Vakuumbeschichtung von Glassubstraten mit dünnen Au-Schichten [123]. Zur homogenen Beschichtung auf Glas werden daher üblicherweise dünne Schichten unterschiedlicher Haftvermittler eingesetzt [124]. In der vorliegenden Arbeit

wurde dies mit einer vorherigen Beschichtung mit PEDOT:PSS versucht, was jedoch zu keiner Besserung in der OLED-Charakteristik führte.

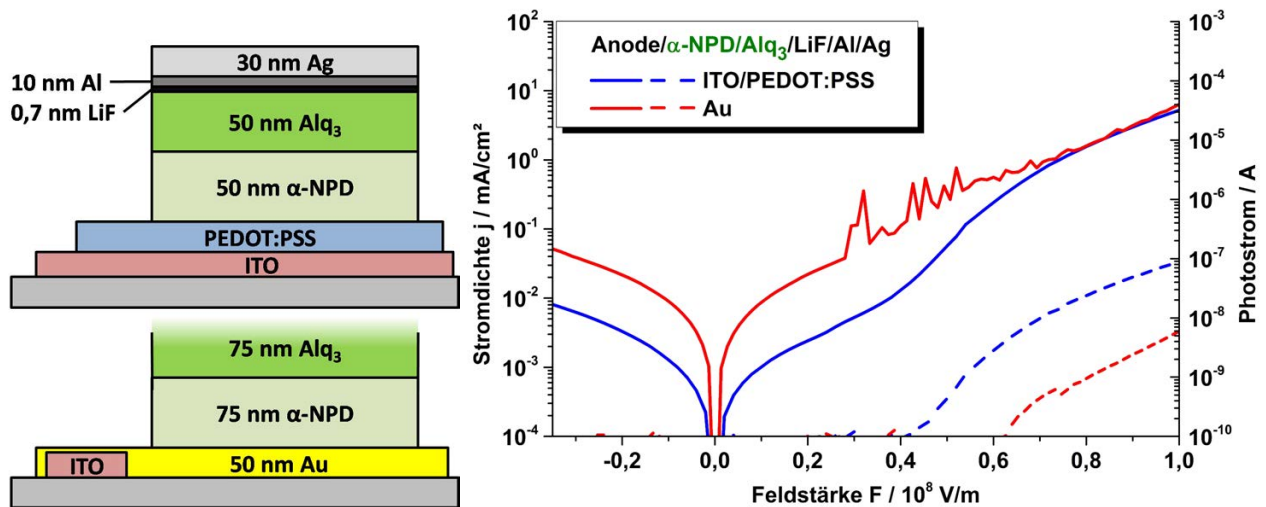


Abbildung 5.34: Strukturen und Kennlinien der $\text{Alq}_3/\alpha\text{-NPD}$ OLEDs mit $\text{LiF}/\text{Al}/\text{Ag}$ -Kathode bei Verwendung von $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}$ bzw. Au als Anode. Der unruhige Verlauf der Stromdichte (—) weist auf eine raue Kontaktgrenzfläche hin [110]. Der geringere Photostrom (---) ist hauptsächlich auf die nicht mehr transparente Anode zurückzuführen und bewirkt eine Reduzierung der EQE bei 10^8 V/m von 0,90 % ($\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}$) auf 0,05 % (Au).

Vergleich mit Superyellow-OLEDs

Die Auswirkung der veränderten Elektroden wurde auch für den polymeren Halbleiter Superyellow untersucht. Wie alle PPV-Derivate wird SY in der Arbeitsgruppe standardmäßig mit Ca -Kathode gefertigt, so dass hier eine Veränderung in der Charakteristik zu erwarten war. Wegen der Erfahrungen mit der Au -Anode wurde die Schichtdicke direkt von 100 nm auf 150 nm erhöht. Die bei der Herstellung verwendeten Prozessparameter sind im Anhang A.2 zusammen gefasst.

Die Kennlinien sind zusammen mit der detaillierten OLED-Struktur in Abbildung 5.35 vergleichend mit dem Standardbauteil mit Ca -Kathode dargestellt. Wie auch bei den OLEDs mit kleinen Molekülen nimmt die Stromdichte mit der neuen Kathode bei einer Feldstärke von $0,8 \times 10^8 \text{ V/m}$ im Vergleich zur Standardstruktur ab, diesmal von 80 mA/cm^2 auf 17 mA/cm^2 . Erstaunlich ist der deutliche Rückgang des gemessenen Photostroms um mehr als zwei Größenordnungen. Dies lässt sich nicht mit der von 112 nm auf 150 nm erhöhten Schichtdicke erklären. Die EQE der OLED mit semitransparenter Kathode ist mit 0,17 % entsprechend gering im Vergleich zum Bauteil mit Ca -Kathode mit 4,65 %.

Im Gegensatz zu den kleinen Molekülen zeigt SY auch bei Verwendung einer Gold-Anode einen normalen Verlauf der Kennlinien. Sie sind zusammen mit der detaillierten OLED-Struktur in Abbildung 5.36 vergleichend mit dem vorangegangenen Bauteil mit Standardanode dargestellt. Dabei ist die Stromdichte mit 33 mA/cm^2 bei einer Feldstärke von $0,8 \times 10^8 \text{ V/m}$ sogar doppelt so

groß wie bei Verwendung einer Anode aus ITO/PEDOT:PSS. Durch die fehlende Transparenz der 50 nm Au-Anode sinkt der Photostrom dagegen wieder um fast eine Größenordnung, wodurch sich die EQE des Bauteils auf 0,01 % reduziert.

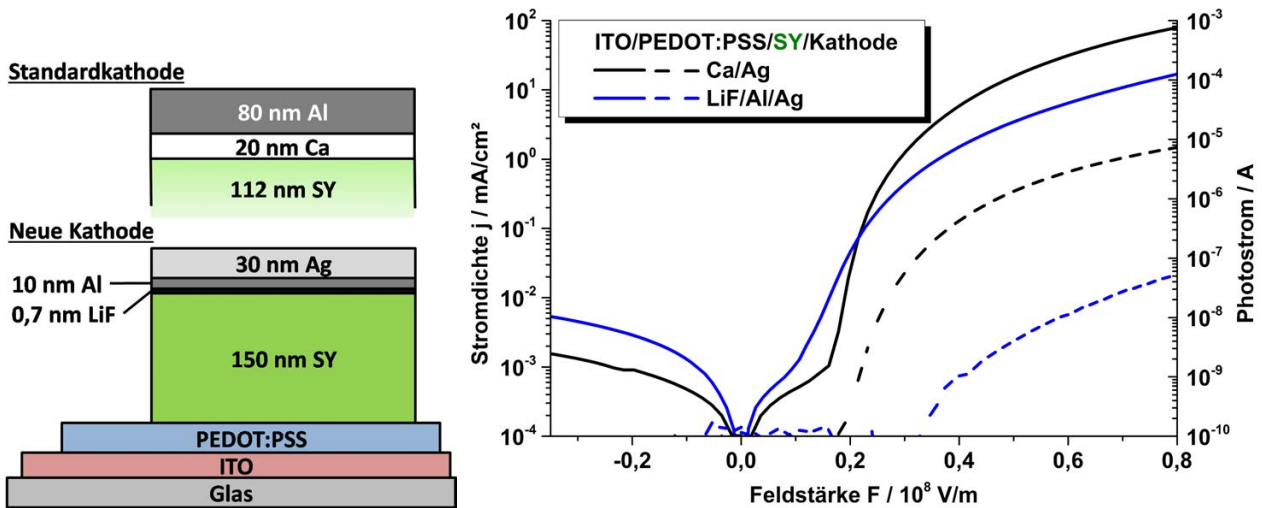


Abbildung 5.35: Struktur und Kennlinien einer Standard Superyellow-OLED mit Ca-Kathode im Vergleich zu einer semitransparenten LiF/Al/Ag Kathode. Die Stromdichte (—) nimmt um eine Größenordnung, der gemessener Photostrom (- -) um zwei Größenordnungen ab. Die EQE bei 10^8 V/m reduziert sich von 4,65 % (Ca) auf 0,17 % (LiF/Al/Ag).

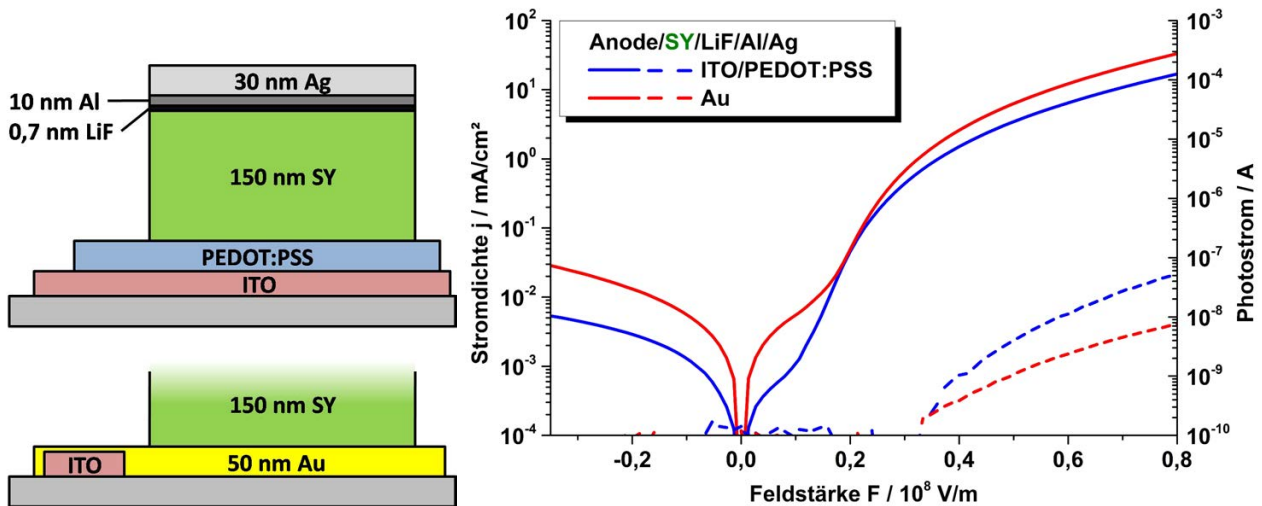


Abbildung 5.36: Struktur und Kennlinien der Superyellow-OLED mit LiF/Al/Ag-Kathode bei Verwendung von ITO/PEDOT:PSS bzw. Au als Anode. Die Stromdichte (—) verdoppelt sich bei Verwendung einer Gold-Anode. Der geringere Photostrom (- -) ist analog zu den OLEDs mit kleinen Molekülen auf die nicht mehr transparente Anode zurückzuführen und bewirkt eine Reduzierung der EQE bei 10^8 V/m von 0,17 % (ITO/PEDOT:PSS) auf 0,01 % (Au).

5.3.3 Zusammenfassung: Ableitung der faserförmigen OLED-Struktur

Ausgehend von dem üblichen Aufbau flacher OLEDs wurde die Material- und Schichtfolge für Bauteile auf Fasersubstraten abgeleitet. Dabei musste das Anodenmaterial ITO durch Gold ersetzt und die LiF-Al-Kathode semitransparent realisiert werden. Zur Unterstützung der Leitfähigkeit wurde die Kathode um eine Silberschicht erweitert. Um eine bessere Kontaktierbarkeit der Anode zu gewährleisten, wurde diese mit einer darunterliegenden Silberschicht verstärkt. Das Ergebnis ist die in Abbildung 5.32 gezeigte Schichtstruktur.

Die angestrebte Schichtfolge wurde dabei zunächst in flacher Geometrie getestet und mit den ursprünglichen Standard-OLEDs verglichen. Die Ergebnisse bestätigen die grundsätzliche Umsetzbarkeit der Teststruktur für OLEDs auf Fasern. Die deutlich geringeren Effizienzen wurden in Kauf genommen, um einfach zu realisierende Bauteile zu erhalten. Aufgrund der Rauheit der Gold-Anode, die sich bei der Verwendung von niedermolekularen Halbleitern zeigte, wurde dabei zunächst versucht, eine polymere Faser-OLED zu realisieren.

5.4 Verkapselung von OLEDs mit Parylen C

Das LUMOLED-Projekt, in dessen Rahmen die Experimente der vorliegende Arbeit durchgeführt wurden, hatte den grundlegenden Ansatz, die beschichteten Fasern später in Textilien zu integrieren. Daher wurde zeitgleich zur Entwicklung der Beschichtungsanlage, neben den Experimenten zu geeigneten Fasersubstraten und der Entwicklung der OLED-Struktur auch die Verkapselung von OLEDs untersucht. Diese ist für die textile Integration zwingend notwendig, um die aktiven Bauteile zu schützen. Hierbei muss, neben der für organische Halbleiter notwendigen Verkapselung gegen Sauerstoff und Wasser, auch ein mechanischer Schutz der Bauteile berücksichtigt werden. Gleichzeitig sollte die Flexibilität der Fasern und damit auch des späteren Textils nicht beeinträchtigt werden.

Flache OLEDs auf steifen Substraten werden klassisch mit einer, an den Kanten verklebten Abdeckung aus Glas oder Metall verkapselt [125–129]. Oftmals wird die Kapselung durch ein miteingebautes Ghettermaterial unterstützt, welches die schädlichen Spezies innerhalb der Verkapselung aufnimmt und bindet [126, 127]. Bei flexiblen Bauteilen kann die Abdeckung durch eine Folie oder anderweitig aufgetragene Schichten aus Polymeren realisiert werden [125, 126]. Grundsätzlich haben Monolagen aus Polymeren aber keine ausreichende Barrierewirkung für eine lange Lebenszeit, weshalb oft organische und anorganische Materialien kombiniert werden [126–129]. Hierbei wirken die meist aus Metalloxiden (z. B. Al_2O_3) bestehenden anorganischen Schichten als Diffusionsbarriere für Wasser und Sauerstoff. Da diese Schichten meist spröde sind und sich gerade auf flexiblen Substraten schnell Risse bilden, werden in der Regel Multilagen mit einem Wechsel organischer und anorganischer Schichten verwendet [127–129]. Hierbei wird zu Grunde gelegt, dass die Risse in jeder Schicht statistisch verteilt liegen und damit der Diffusionspfad der schädlichen Spezies von Riss zu Riss quer durch die organischen Schichten deutlich verlängert wird.

In dieser Arbeit wurde Parylen C neben seiner Nutzung als Dielektrikum auch als Material für die Verkapselung von faserförmigen Bauteilen untersucht. Über dessen Verwendung als Verkapselung flacher Alq_3 -basierter OLEDs wurde in der Literatur bereits berichtet [58]. Es zeichnet sich durch eine gute Barrierefähigkeit gegen Sauerstoff und Wasser aus und hat darüber hinaus einen geringen Reibungskoeffizienten [77]. Hierdurch ist eine gute Abriebfestigkeit und damit ein mechanischer Schutz der OLEDs gegeben. Da Parylen C mittels chemischer Reaktion aus der Gasphase abgeschieden wird (vgl. Kapitel 3), ist auch auf Fasern eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche möglich [130]. Für eine langzeitstabile Verkapselung wird Parylen C in Kombination mit Metalloxiden, bevorzugt Al_2O_3 oder SiO_2 , eingesetzt [59]. In Kombination mit SiO_x und SiN_x wurde zudem die Möglichkeit einer flexiblen Multilagenverkapselung demonstriert [131]. Beide Systeme werden auch als Verkapselung für die organische Elektronik diskutiert. Die Dicke der verwendeten Parylenschicht variiert dabei zwischen 300 nm und 2 μm [132].

5.4.1 Überprüfung des Prozesses

Um den Prozess der Verkapselung zu untersuchen, sollte reines Parylen C mit einer großen Schichtdicke verwendet werden. Eine Möglichkeit, die Verkapselung durch die zusätzliche Beschichtung mit Metalloxiden zu ergänzen, stand nicht zur Verfügung. Als Testsystem wurden OLEDs auf flachen ITO-beschichteten Glassubstraten verwendet. Die organische Funktionsschicht bestand aus einer Doppellage aus 40 nm α -NPD und 40 nm Alq₃. Als Anode diente PEDOT:PSS und als Kathode LiF/Al.

Untersucht wurde zunächst der Einfluss der Beschichtung aus Parylen C auf die elektrische und optische Charakteristik der Dioden. Die Kennlinien der frisch gefertigten OLEDs vor der Beschichtung sind in Abbildung 5.37 zu sehen. Die als Referenz bezeichnete Diode verblieb im weiteren Verlauf unverkapselt in der Glovebox, während die Dioden 1 und 2 anschließend mit Parylen C beschichtet wurden. Die Bauteile wurden mit dem Einwegshuttle in den Parylencoater transferiert und beschichtet. Verwendet wurden 10 g Parylen-Dimer, was in einer Schichtdicke von 8 μ m resultierte. Zum anschließenden Messen der Kennlinien wurden die verkapselten Bauteile wieder in die Glovebox gebracht und die Kontaktflächen freigekratzt. Die gemessenen Kennlinien sind in Abbildung 5.38 zusammen mit der erneut mitgemessenen Referenzdiode aufgetragen. Während sich die Referenzdiode nicht verändert hat, zeigen die beschichteten OLEDs in Abhängigkeit der angelegten Spannung sowohl im Strom als auch in der Lichtemission eine Reduktion. Die Emission der OLED zeigte bei der Betrachtung mit dem Auge eine gleichmäßige Abschwächung über der gesamten aktiven Fläche.

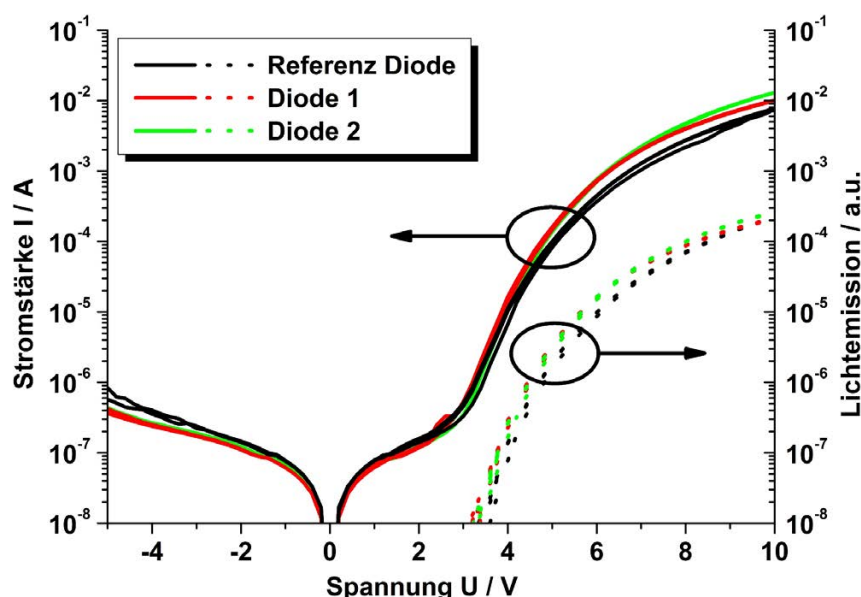


Abbildung 5.37: Kennlinien der α -NPD / Alq₃ OLEDs vor der Beschichtung mit Parylen C. Alle Dioden zeigen etwa den gleichen Verlauf. Die als Referenz bezeichnete Diode wurde zusammen mit den anderen hergestellt, jedoch im weiteren Verlauf nicht mit Parylen C beschichtet, um später als Vergleichsbauteil zu dienen.

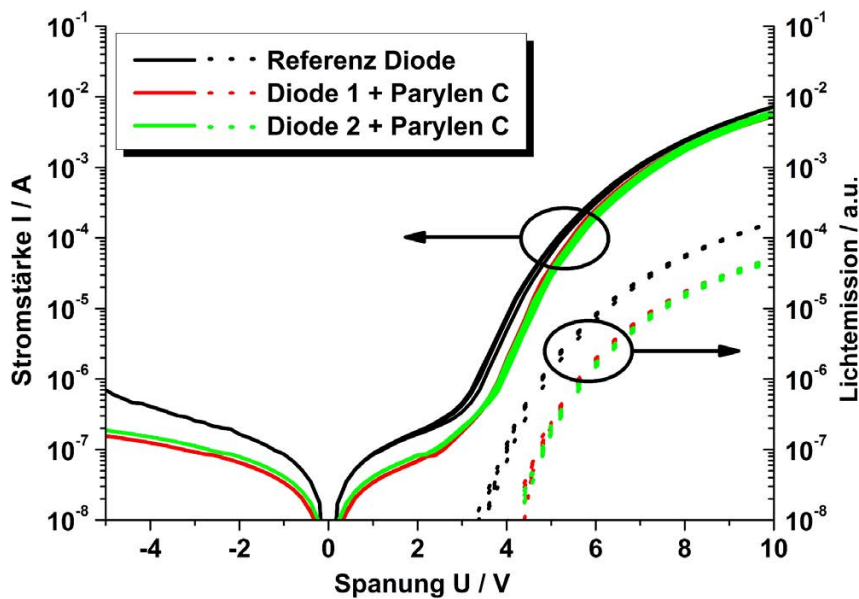


Abbildung 5.38: Kennlinien der erneuten Messung aller Dioden nach der Beschichtung von Diode 1 und 2 mit einer 8 µm dicken Parylen C-Schicht. Während die Referenz keine Veränderung zeigt, liegen die anderen Kennlinien unterhalb ihrer Ausgangswerte.

Noch deutlicher zu erkennen ist die Veränderung in der externen Quanteneffizienz. Bei den verkapselten Proben ist ein Effizienzabfall von 60 % gegenüber den Ausgangswerten und der Referenz festzustellen. Abbildung 5.39 zeigt die EQE der OLEDs vor und nach der Verkapselung mit der 8 µm dicken Parylen C-Schicht als Funktion der angelegten Spannung. Während alle Dioden unmittelbar nach der Herstellung ähnliche Effizienzen aufweisen, bricht die EQE der parylenverkapselten Bauteile ein. Die unverkapselte Referenz zeigt keine Veränderung.

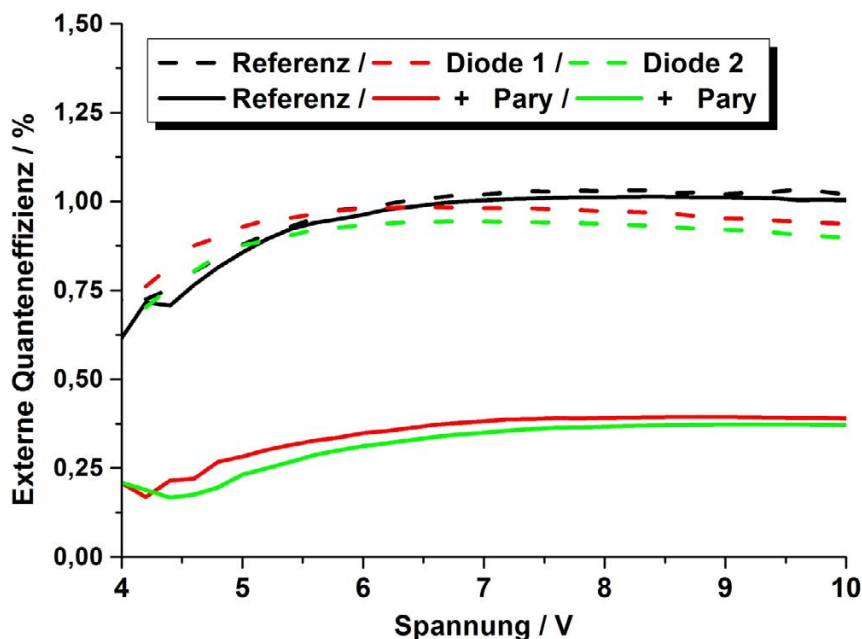


Abbildung 5.39: Externe Quanteneffizienzen vor und nach Beschichtung der OLEDs mit einer 8 µm dicken Parylen C-Schicht (Pary).

In der Literatur vorgestellte, mit Parylen C verkapselte Alq₃-OLEDs zeigen dagegen keinen derartigen Effizienzverlust [58]. Eine mögliche Ursache für die abfallende Effizienz könnte ein Luftkontakt beim Einbringen der Dioden in die Prozesskammer der Parylenbeschichtungsanlage sein. Da der CVD-Prozess bei Raumtemperatur und bei geringem Vakuum (ca. 1 mbar) stattfindet, ist immer noch Restluft in der Kammer vorhanden. Diese führt auch zu einem erhöhten Wassergehalt in der Parylen C Schicht, welche deshalb für Verkapselungen ausgeheizt werden sollte [131]. Da jedoch der Glasübergang von Parylen C mit 109 °C nur knapp oberhalb des Siedepunktes von Wasser liegt, muss dabei immer auch mit einer Teilkristallisation und damit einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Schicht gerechnet werden [133]. Der Zeitraum, über welchem die Proben vor der eigentlichen Beschichtung dieser Atmosphäre ausgesetzt sind, entspricht der Aufheizphase des Reaktors. Diese dauert mehr als 10 Minuten.

Um den Einfluss eines möglichen Luftkontaktes auf die Funktionalität von OLEDs zu evaluieren, wurden als Vergleich nicht parylenbeschichtete Dioden untersucht. Diese wurden nach der Messung der Kennlinien in inerter Stickstoffatmosphäre für 5 min an Luft gebracht und anschließend erneut in der Glovebox unter Schutzatmosphäre vermessen. Hierbei wurde ebenfalls ein Effizienzabfall von ca. 40 % festgestellt. Abbildung 5.40 zeigt die daraus bestimmte EQE in Abhängigkeit von der angelegten Spannung vor und nach der Auslagerung der OLEDs an Luft. Durch die Reproduktion des Effizienzabfalls durch Luftauslagerung kann ein Einfluss von Restluft bei der Verkapselung mit Parylen C nicht ausgeschlossen werden. Da beim Parylen-Coater kein Load-Lock-System vorhanden ist, konnte dies auch nicht durch vorheriges Spülen oder Evakuieren der Kammer umgangen werden.

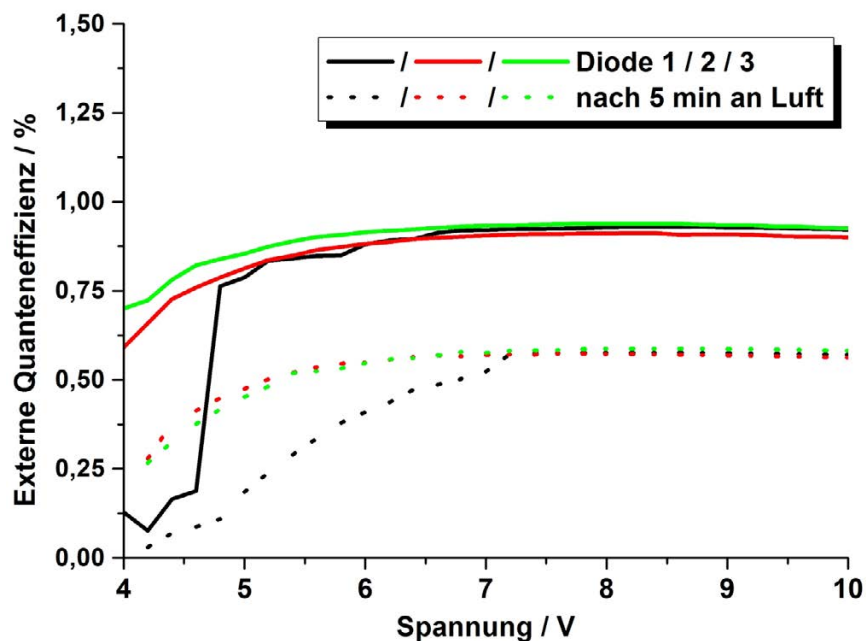


Abbildung 5.40: Externe Quanteneffizienzen vor und nach einer fünfminütigen Auslagerung unverkapselter OLEDs an Luft.

5.4.2 Kontaktierung von Metallschichten unter Parylen C

Bei den Messungen der Faserkondensstoren (s. 5.2.1) wurde festgestellt, dass die Kontaktierung dünner, mit Parylen C bedeckter Metallschichten problematisch sein kann. Die Kontaktierung des unteren Kontakts war bei der beschriebenen Kondensatorstruktur nur schwer möglich, da die eigentlich abgeklebten Stellen doch mit Parylen beschichtet worden waren. Die genaue Schichtdicke in diesem Bereich konnte nicht bestimmt werden. Jedoch ist aufgrund des in Abbildung 5.41 gezeigten Interferenzmusters (ähnlich Newton-Ringen) davon auszugehen, dass die Gasphasenabscheidung auch unter der Adhäsionsfolie stattgefunden hat [21]. Die Schichtdicke nimmt dabei zur Mitte des abgeklebten Bereichs hin ab. Ab einer gewissen Eindringtiefe löst das Parylen C die Schutzfolie vollständig ab und beschichtet ab diesem Zeitpunkt den ganzen vormals abgeklebten Bereich.

Vom Hersteller des Parylens *Specialty Coating Systems* (SCS) ist bekannt, dass Parylen C eine vergleichsweise hohe Tiefenstreuung von 5x besitzt [130]. Das heißt, dass eine Kapillare mit Innendurchmesser x in einer Tiefe von $5x$ immer noch die halbe Schichtdicke Parylen C wie außen aufweist. Für längliche Mikropalte ist die Eindringtiefe sogar noch höher [134]. Es scheint daher möglich, dass die Kanten der Adhäsionsfolie bei der Beschichtung durch Parylen C unterfüllt werden, was zu einer schrittweisen Ablösung der Folie führt. Die Verwendung einer Klebefolie könnte die Strukturierung eventuell ermöglichen. Jedoch kann in diesem Fall eine Beschädigung oder Ablösung des Parylen C und/oder der darunterliegenden Metallschicht beim Entfernen der Klebefolie nicht ausgeschlossen werden.

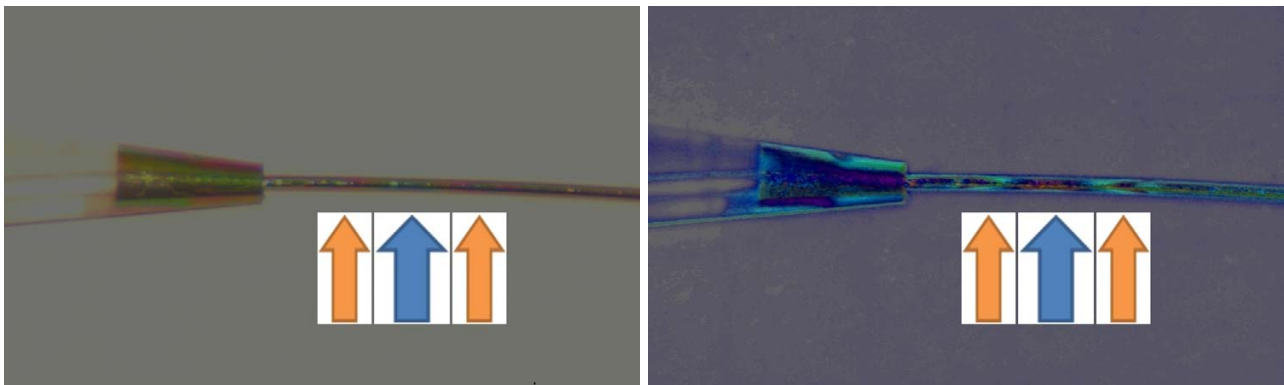


Abbildung 5.41: Bild des Kontaktbereichs am Faserkondensator und Darstellung in Falschfarbe, zur besseren Erkennbarkeit des Farbüberganges. Das Interferenzmuster in dem eigentlich abgeklebten Bereich zeigt, dass die Schichtdicke des Parylen C von den Kanten (orange) zur Mitte hin abnimmt. Nach dem Ablösen der Schutzfolie wurde der mittlere Bereich (blau) homogen beschichtet.

Dieses Ergebnis weist auf ein weiteres Problem bei der Verkapselung von Bauteilen hin. Da Parylen C als quervernetztes System in Lösungsmitteln nicht löslich und auch gegen Säuren beständig ist, kann es nicht nachträglich strukturiert werden [77]. Nach einer hermetischen

Verkapselung sind damit auch alle Kontaktflächen unzugänglich, wie die schematische Darstellung in Abbildung 5.42 verdeutlicht. Grundsätzlich ist eine nachträgliche Strukturierung durch Ätzen mit einem Sauerstoffplasma möglich [135]. Es ist jedoch fraglich, ob gerade eine Behandlung mit Sauerstoff, vor dem die Verkapselung schützen soll, im vorliegenden Fall sinnvoll ist.

Es war nicht möglich, die darunterliegende Metallschicht mit einer Kontaktierungsnadel zu kontaktieren, welche durch die Parylen C Schicht durchgestochen wurde. Stattdessen kam es immer zu einer Beschädigung der dünnen Metallschicht ohne Bildung eines ausreichenden elektrischen Kontakts. Bei den untersuchten Faserkondensatoren wurde das Parylen C daher im Bereich der Kontaktfläche mechanisch weggekratzt und ein elektrischer Kontakt über einen leitfähigen Silberlack hergestellt. Ein vorher getestetes direktes Kontaktieren der freigelegten Metallschicht mit einer Klemme oder Kontaktnadel war nicht erfolgreich, da die freigelegte Metallschicht durch das Kratzen zu sehr beschädigt war.

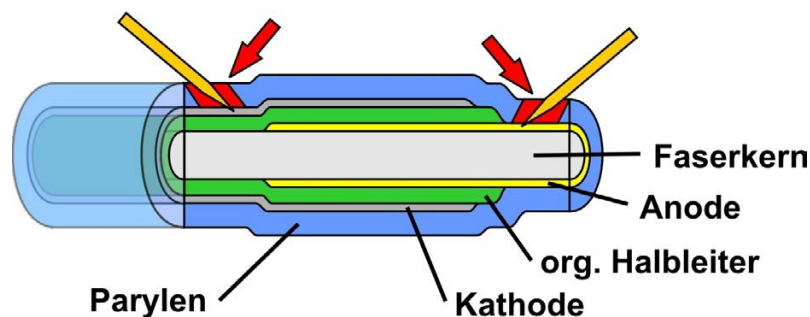


Abbildung 5.42: Probleme beim Kontaktieren einer mit Parylen C verkapselten Faser-OLED. Um die Kontakte unter der Parylenschicht zu erreichen, muss diese entweder durchstochen oder mechanisch entfernt werden, da eine Strukturierung des Parylens während der Abscheidung nicht möglich ist. Beide Methoden führen jedoch in der Regel zur Beschädigung der Metallelektroden, ohne einen ausreichenden elektrischen Kontakt herzustellen.

Bei einem Faserkondensator oder einem Faser-OFET kann das Problem beim Kontaktieren des inneren Kontakts umgangen werden, indem eine leitfähige Faser verwendet wird. Dies wurde bereits anhand eines OFETs demonstriert, der auf einem Aluminiumdraht mit einem quervernetztem Polymer-Dielektrikum aufgebaut wurde [10]. In diesem Fall resultiert ein Durchstechen oder Entfernen des Dielektrikums nur in einer möglichen Beschädigung der Faseroberfläche, die aber eine anschließende Kontaktierung nicht verhindert. Gleiches gilt für die Verkapselung flacher OLEDs auf Glassubstraten, da die Kontaktflächen hier in der Regel aus hartem ITO bestehen oder entsprechend unterlegt sind.

5.4.3 Zusammenfassung: Verkapselung mit Parylen C

Mit den vorhandenen Systemen war eine Verkapselung von OLEDs nicht ohne deutliche Verluste in deren Effizienz möglich. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Beschichtung mit Parylen C selber keinen Einfluss auf die verwendeten OLEDs haben sollte. Aus dem Vergleich

mit an Luft ausgelagerten Bauteilen wurde geschlossen, dass der Effizienzverlust wahrscheinlich auf den Kontakt der OLEDs mit Restluft in der Parylen C-Abscheidungskammer zurückzuführen ist. Zusätzlich erwies sich die Kontaktierung von Metallschichten als problematisch, wenn sie zuvor mit Parylen C beschichtet wurden. Eine Strukturierung des quervernetzten Polymeres, um die darunterliegenden Metallschichten freizulegen, war nachträglich nicht möglich, ohne die Kontakte zu beschädigen. Ein Strukturieren während der Abscheidung des Parylen C war ebenfalls nicht erfolgreich.

5.5 Faser-OLEDs

Alle bisher vorgestellten Erkenntnisse wurden schließlich verwendet, um faserförmige OLEDs zu realisieren. Hierbei wurden zunächst polymere Halbleiter verwendet, die aus der Lösung mittels Tauchbeschichtung aufgebracht wurden. Bei der anschließenden Verwendung kleiner Moleküle zeigte sich, dass die Oberflächenqualität der aufgedampften Elektroden für dieses System nicht ausreichend war. Nach genauerer Analyse konnte dieses Problem durch eine Prozessanpassung in der Kontaktbeschichtung behoben und damit schließlich sogar flexible Faser-OLEDs realisiert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt und diskutiert.

5.5.1 Die ersten Faser-OLEDs mit Superyellow

Für die ersten Experimente mit Faser-OLEDs wurde Superyellow als Emittermaterial verwendet. Als polymerer Halbleiter hat SY gegenüber kleinen Molekülen zwei Vorteile, welche die Herstellung von OLEDs zunächst vereinfachen. Erstens ermöglicht das Aufbringen des Halbleiters aus der Lösung den Ausschluss möglicher negativer Effekte bei der Schichtbildung von aufgedampften Materialien auf rotierten Substraten. Zweitens kann das Aufbringen aus der Lösung eine geringe Reustraheit überdecken. Der im Vorangegangenen diskutierte mögliche Einfluss durch eine raue Oberfläche der Anode sollte hierdurch abgeschwächt werden. Um diesen Effekt noch stärker zu nutzen, wurde die Dicke des Halbleiters zusätzlich auf 250 nm erhöht. Funktionsfähige OLEDs konnten schließlich auf „frischen“ Glasfasern realisiert werden. Die genauen Prozessparameter der Herstellung sind im Anhang A.3 zusammengefasst. Abbildung 5.43 zeigt schematisch die verwendete OLED-Struktur zusammen mit einer Aufnahme der ersten stabil leuchtenden OLED, die mit einer Spannung von 25 V betrieben wird. Die Länge der OLED auf der Faser betrug ca. 1 mm.

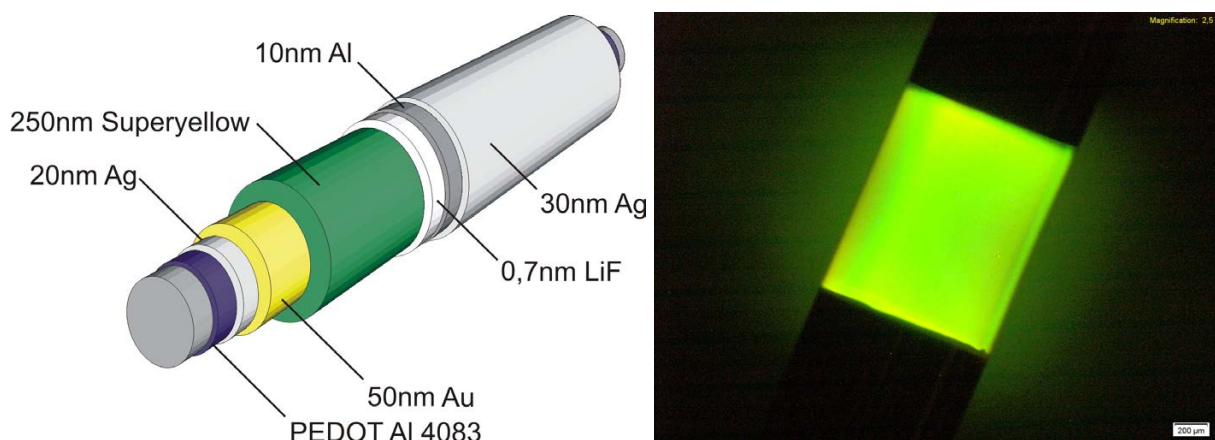


Abbildung 5.43: Links: Schematische Struktur der mit Superyellow auf einer „frischen“ Glasfaser hergestellten OLED (ca. 1 mm Ø). Rechts: Aufnahme der leuchtenden OLED während des Betriebs bei 25 V.

Die hohe Spannung, die für den Betrieb der OLED benötigt wird, ist auf die dicke Halbleiterschicht und die geringe laterale Leitfähigkeit der Kathode zurückzuführen.

Die Kennlinien der SY-OLED sind in Abbildung 5.44 zusammen mit denen der flachen Referenz (150 nm SY) aufgetragen. Die Stromdichte bei einer Feldstärke von $0,8 \times 10^8$ V/m liegt in beiden Bauteilen um 20 mA/cm^2 , wobei die Stromdichte der Faser-OLED etwa 30 % niedriger ist. Die Faser-OLED zeigt jedoch im Verlauf einen steileren Anstieg der Stromdichte mit zunehmender Feldstärke. Der gemessene Photostrom ist zur besseren Vergleichbarkeit auf die OLED-Fläche normiert aufgetragen (Flach: 10 mm^2 , Faser: ca. $3,1 \text{ mm}^2$). Wie bei der Stromdichte zeigt die Faser-OLED auch hier einen geringeren Maximalwert, der diesmal etwa 20 % unterhalb des Werts der flachen Referenz liegt. Die EQE der Faser-OLED ergibt sich zu 0,005 %. Sie ist damit um die Hälfte niedriger als die EQE der flachen Referenz. Die Abnahme ist aber hauptsächlich auf die von 150 nm auf 250 nm erhöhte Schichtdicke, und die damit benötigten höheren Spannungen, zurückzuführen.

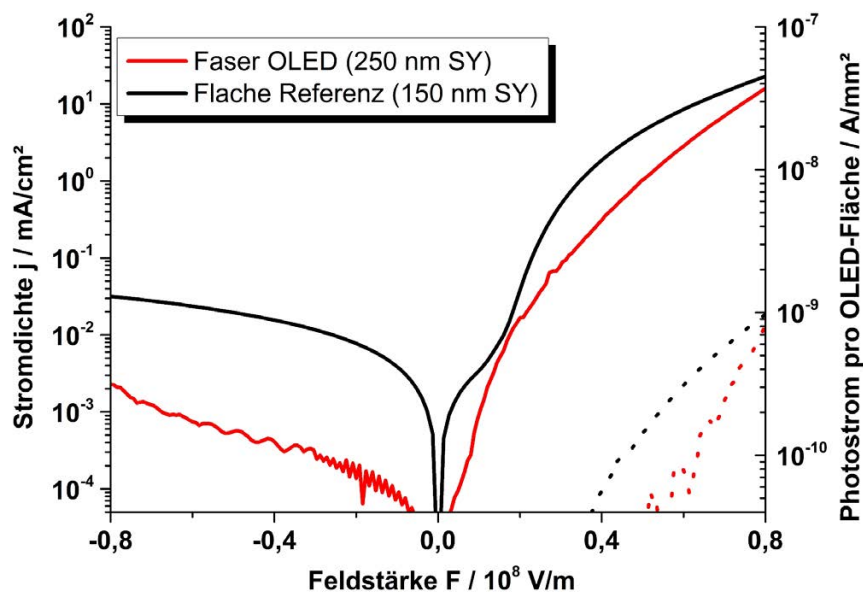


Abbildung 5.44: Kennlinien der Superyellow-Faser-OLED im Vergleich zu Dioden auf flachen Substraten. Aufgetragen ist die Stromdichte der OLED (—) und der Photostrom (---) in Abhängigkeit der anliegenden elektrischen Feldstärke. Im Vergleich zur Referenz zeigt die Faser-OLED eine Halbierung der EQE auf 0,005 %, was hauptsächlich auf die dickere Halbleiterschicht zurückzuführen ist.

Mit diesem Bauteil konnte gezeigt werden, dass die Herstellung funktionsfähiger und homogen leuchtender OLEDs mit der Rotationsbeschichtungsanlage möglich ist. Da die Funktionsfähigkeit im Vordergrund stand, war auch die Kathode mit 10 nm Al und 30 nm Ag zunächst dicker ausgelegt, als in Kapitel 5.3 angestrebt. Aufgrund dieser vergleichsweise dicken Kathode und der dadurch geringen Lichtemission war zunächst eine Messung der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik nicht sinnvoll. Das normierte Emissionsspektrum der Faser-OLED ist in Abbildung 5.45 zusammen mit dem Spektrum der flachen Referenz auf einem ITO-Substrat gezeigt. Durch

die geringe Intensität der Faser-OLED hebt sich das Maximum des Emissionspeaks nur um eine Größenordnung vom sichtbaren Untergrund der Messung ab. Interessant ist, dass die Schulter des Referenzspektrums bei höheren Wellenlängen im Spektrum der Faser-OLED schlechter zu sehen ist. Hierfür ist wahrscheinlich die mit zunehmender Wellenlänge abnehmende Transmissivität der Kathode verantwortlich.

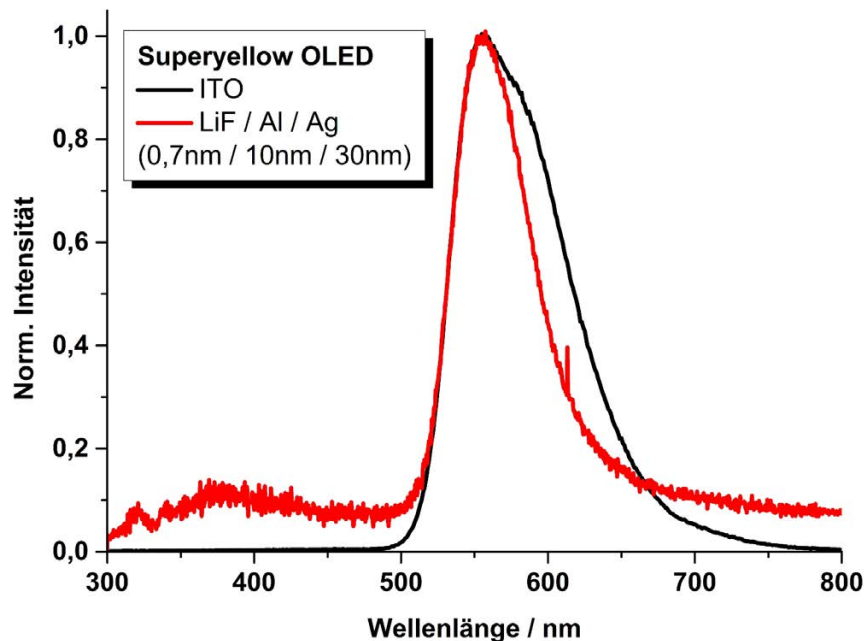


Abbildung 5.45: Normierte Emissionsspektren der Faser-OLED und des flachen Referenzbauteiles mit Superyellow.

Auf flexiblen HCS-Fasern mit thermisch geglätteter ETFE-Pufferschicht konnten mit der gleichen Struktur keine funktionierenden OLEDs realisiert werden. Die Bauteile versagten in der Regel bei Spannungen ab 10 V durch Kurzschluss. Einzelne Bauteile versagten erst bei Spannungen um 20 V und zeigten dabei ein Glimmen, das nach einigen Sekunden nachließ. In den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 5.46 ist zu sehen, dass bei diesen Bauteilen ein Teil der Diodenfläche geschmolzen ist. Dies hängt wahrscheinlich mit lokalen Kurzschlüssen in diesen Bereichen zusammen, welche als Löcher in der Faseroberfläche zu erkennen sind.

Mit der eingebrachten elektrischen Leistung von 0,2 J/s ($20\text{ V} \cdot 10\text{ mA}$) kann die Erwärmung des ETFE-Mantels der Faser abgeschätzt werden. Für die hier verwendeten Fasern des Typs *HCS 37 Low OH 600* ergibt sich das betroffene Volumen des ETFEs entsprechend Gleichung 5.1 zu $0,54\text{ mm}^3$. Der Glaskern wird hierbei vernachlässigt, da sich der geschmolzene Bereich nur auf die Oberfläche zu begrenzen scheint.

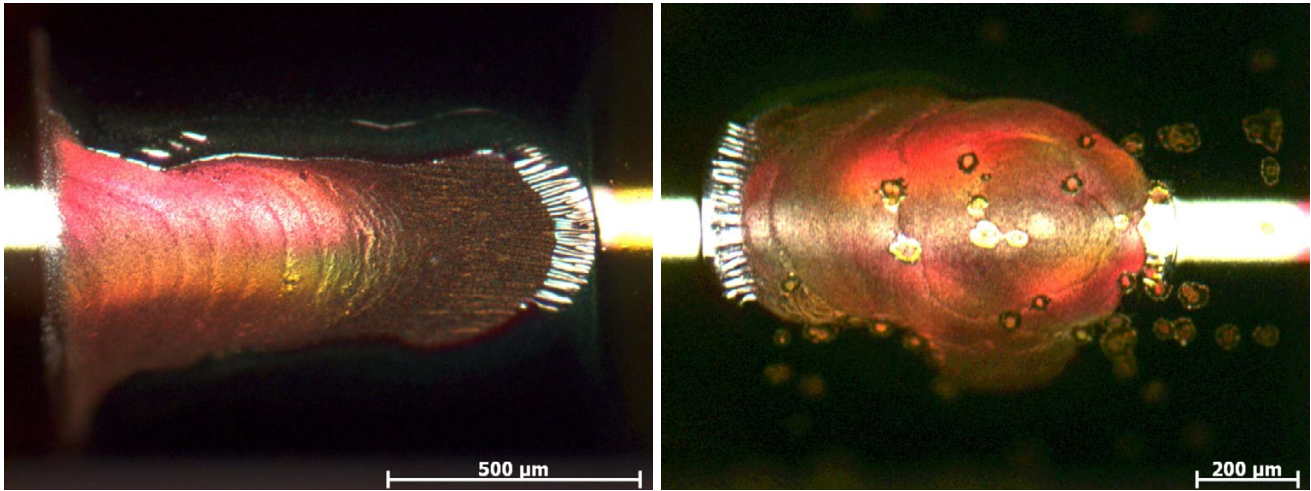


Abbildung 5.46: Mikroskopaufnahmen von geschmolzenen Bereichen innerhalb der aktiven Fläche von SY-OLEDs auf HCS-Fasern (HCS 37 Low OH 600) mit thermisch geglättetem Puffermantel aus ETFE. Die Bauteile versagten bei Spannungen um 20 V durch lokale Kurzschlüsse.

$$V_{ETFE} = l_{OLED} \cdot \pi \cdot (R^2 - r^2) = 0,54 \text{ mm}^3 \quad (5.1)$$

- l_{OLED} = Länge der Faser-OLED (= 1 mm)
- R = äußerer Mantelradius (= 520 µm)
- r = Radius des Faserkerns (= 315 µm)

Für das gesamte ETFE-Volumen, mit einer Dichte von 1,70 g/cm³ und einer Wärmekapazität von 1,17 J/(gK) [136], ergibt sich ein Temperaturanstieg von ca. 186 K/s, wodurch der Schmelzpunkt von 250°C innerhalb von etwas über 1 s überschritten wäre. Durch die in Abbildung 5.46 sichtbare starke Lokalisierung des Bereichs muss von einer noch schnelleren lokalen Erwärmung ausgegangen werden.

Der Grund für die lokalen Kurzschlüsse konnte in der Superyellow-Schicht gefunden werden. Wie in Abbildung 5.47 zu sehen ist, bilden sich beim Aufbringen des Polymers auf den ETFE-Mantel der Fasern Blasen in der Halbleiterschicht. An diesen Stellen kommt es im späteren Bauteil zum elektrischen Durchbruch, der meist zum Kurzschluss des gesamten Bauteils führt. Ob hier eine Wechselwirkung des Polymers oder des Lösungsmittels Toluol mit der ETFE-Pufferschicht verantwortlich ist oder andere Faktoren dazu beitragen, konnte nicht geklärt werden. Durch die elektrischen Durchbrüche kommt es in der OLED zum lokalen Verdampfen der dünnen Kontaktschichten (vgl. Abbildung 5.47 unten). Bei einigen Durchbrüchen bildet sich hierbei ein dauerhafter Kurzschluss im Bauteil, der zum lokalen Schmelzen der Bauteile führt.

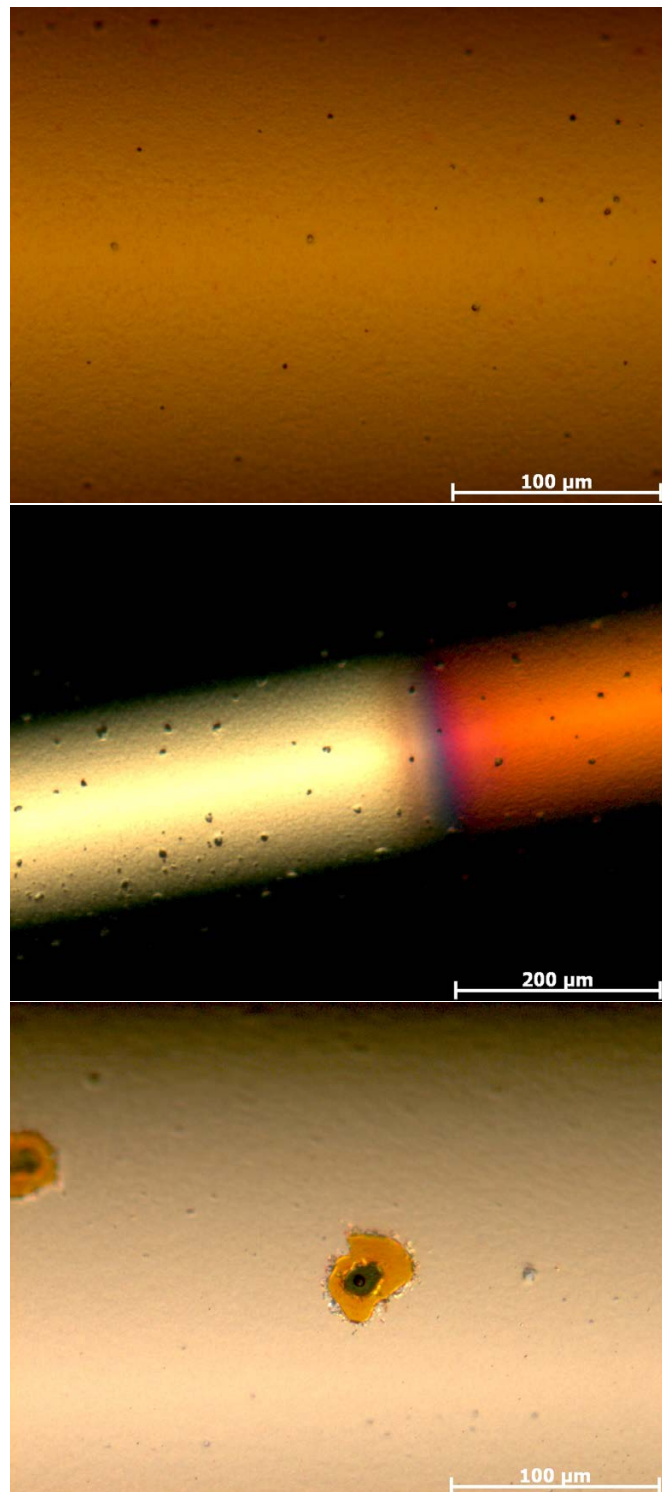


Abbildung 5.47: **Oben:** Mikroskopaufnahmen von Blasen innerhalb der Superyellow-Schicht auf einer mit ETFE ummantelten Faser. **Mitte:** Aufsicht auf die Kathode und die freie Superyellow-Schicht einer OLED auf ETFE. Die Blasen im Halbleiter bilden sich deutlich durch die dünne Kathode ab. **Unten:** Nahaufnahme einer durchgebrannten Blase nach Betrieb der OLED. Die Kathode ist an der Blase verdampft und zeigt das durchgehende Loch in der Halbleiterschicht, durch das die darunterliegende Anode zu erkennen ist.

5.5.2 Erste Versuche mit Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen:

Anpassung der Prozessparameter für die Elektrodenschichten

Nach dem Erfolg mit dem polymeren Halbleiter wurden OLEDs mit kleinen Molekülen angestrebt, da deren Verwendung die eigentliche Zielsetzung des zugrunde liegenden LUMOLED-Projekts war. Der Austausch des Halbleiters SY durch eine Doppelschicht gleicher Dicke aus α -NPD und Alq₃ bei Beibehaltung der gleichen Struktur erzeugte jedoch auch auf „frischen“ Glasfasern zunächst nur kurzgeschlossene Bauteile. Das Fehlerbild glich dabei den ausgebrannten Löchern, die von den SY-OLEDs auf ETFE ummantelten Fasern bekannt waren. Abbildung 5.48 zeigt die mikroskopische Aufnahme einiger ausgebrannter Defekte auf der Diodenfläche. Zusätzlich ist die Oberfläche der Kathode mit kleinen schwarzen Löchern übersät. Diese bildeten sich erst nach Betrieb der OLED und werden demnach ebenfalls als lokale Durchbrüche interpretiert. Löcher in der Halbleiterschicht konnten bei diesen OLEDs jedoch nicht als Ursache ausgemacht werden.

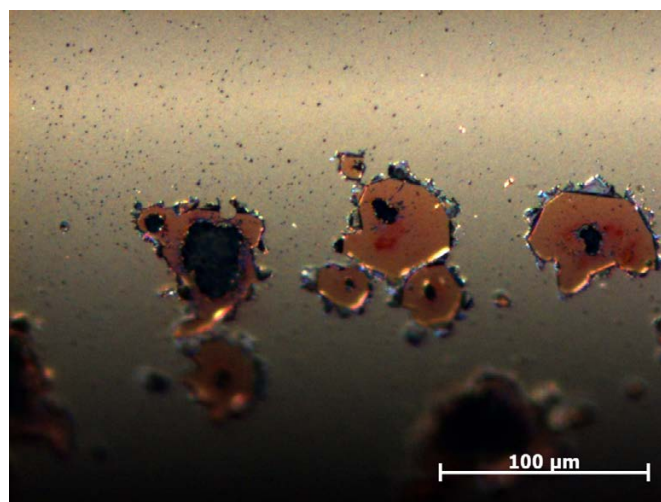


Abbildung 5.48: Mikroskopaufnahme durchgebrannter lokaler Kurzschlüsse auf einer OLED aus kleinen Molekülen. Die Doppelschicht aus α -NPD und Alq₃ hatte eine Dicke von 250 nm und war entsprechend der SY-OLEDs mit der gleichen Kontaktstruktur auf einer „frischen“ Glasfaser aufgebaut.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop konnte die Oberfläche der Anode als mögliche Ursache der Kurzschlüsse ausgemacht werden. Wie in Abbildung 5.49 dargestellt, zeigt die untersuchte 40 nm dicke Anodenschicht aus Gold Risse mit Längen von bis zu 1 µm. Die Schicht ist auf eine „frische“ Glasfaser aufgedampft worden, die vorher mit PEDOT:PSS und einer 20 nm dicken Silberschicht beschichtet wurde, analog zu der Anode der SY-OLED (s. Kapitel 5.5.1). Gleichzeitig wurden auch Risse in der Kathode fertiger OLEDs festgestellt (vgl. Abb. 5.49). An den Kathoden der funktionierenden SY-OLEDs konnte im REM nachträglich die gleiche Struktur festgestellt werden. Es muss ferner davon ausgegangen werden, dass die Rissstruktur auch in deren Anoden

vorhanden ist, da keine Änderung im Prozess vorgenommen und die gleichen Materialien und Substrate verwendet wurden. Bei der Verwendung des polymeren Halbleiters wurde jedoch kein negativer Einfluss festgestellt. Es wird daher angenommen, dass die Rissstruktur der Anode beim Dipcoating keinen Einfluss auf die Schichtbildung hat. Ob die Risse bei der Benetzung durch die Lösung entsprechend des Wenzel-Modus [137] aufgefüllt oder nur überdeckt werden, ist dabei unklar.

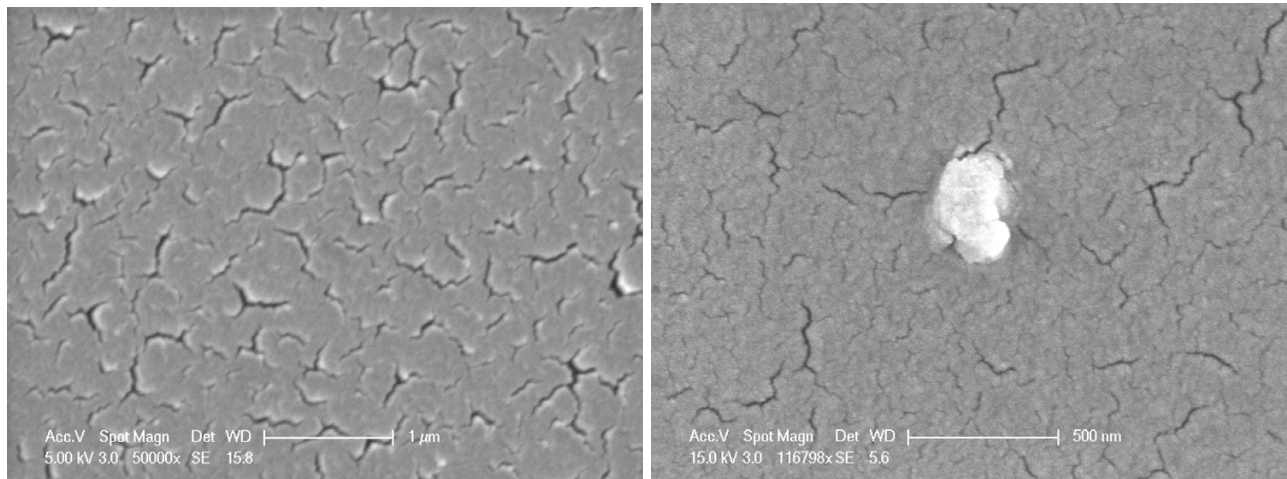


Abbildung 5.49: Links: REM-Aufnahme der Anodenoberfläche aus 40 nm Gold, aufgebracht auf eine „frische“ Glasfaser, nach vorheriger Beschichtung mit PEDOT:PSS und 20 nm Silber. Die einzelnen Risse haben eine Länge von bis zu 1 µm. Rechts: REM-Aufnahme der Kathodenoberfläche einer OLED aus kleinen Molekülen. Das sichtbare aufliegende Partikel wurde als Anhaltspunkt für das Fokussieren der Aufnahme gewählt.

In Anlehnung an die überdeckte Rauheit mit der SY-Lösung wurde versucht, den gleichen Effekt mit einer Schicht aus PEDOT:PSS zu erzielen. Hierfür wurde die Anoden direkt auf die Glasoberfläche gedampft und die Faser anschließend mittels Dipcoating beschichtet. Beim Eintauchen der Faser in die Lösung kam es dabei jedoch zu einem teilweisen Abheben der Anode, die dann, in kleine Stücke zerrissen, auf der Lösung schwimmend zurückblieb. Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich die zu geringe Haftung der Silberschicht auf Glas, weshalb für die Materialkombination ein Haftvermittler (wie z. B. das PEDOT:PSS selber) verwendet wird [138]. Abbildung 5.50 zeigt die schwimmenden Anodenreste auf der PEDOT:PSS-Lösung sowie eine Mikroskopaufnahme der Abrisskante auf der Glasfaser.

Auf flachen Substraten konnte eine Rissstruktur, wie sie in der Anodenoberfläche gefunden wurde, nicht festgestellt werden. Daher wurde die auf die Fasern zuerst aufgedampfte Silberschicht genauer untersucht. Abbildung 5.51 zeigt die REM-Aufnahmen von 40 nm dicken Silberschichten auf „frischen“ Glasfasern. Die Fasern wurden bei der Beschichtung jeweils mit unterschiedlichen Geschwindigkeit rotiert. Direkt auf die Glasoberfläche aufgebracht, zeigt die Silberschicht unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit eine granulare Struktur mit durchgehenden Löchern.

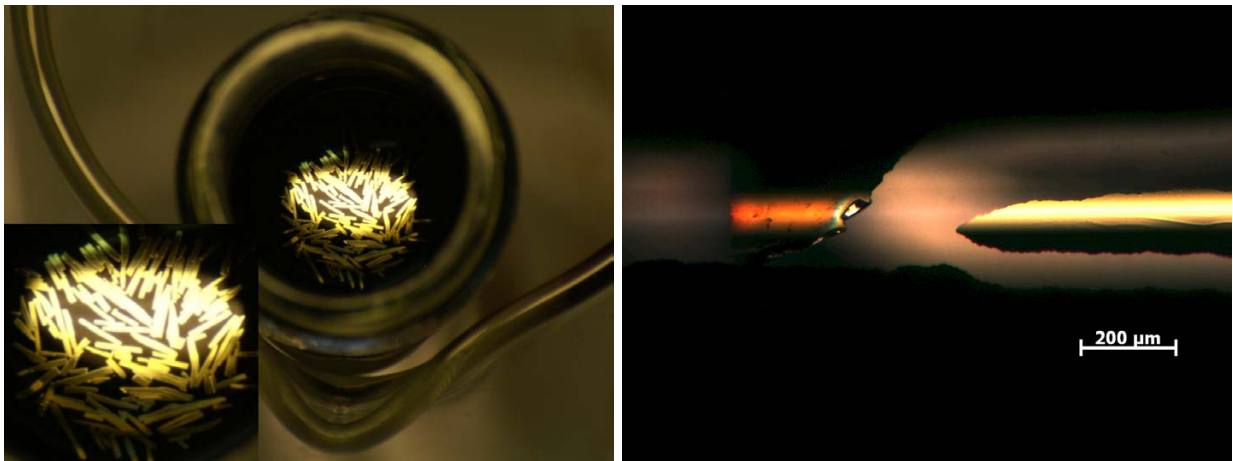


Abbildung 5.50: Links: Aufsicht auf das Reagenzglas mit PEDOT:PSS. Nach dem Dipcoating schwimmen die Reste der abgelösten Goldanode auf der Oberfläche (mit Vergrößerung). Rechts: Mikroskopaufnahme der Abrisskante an den verbliebenen Resten der Anode auf der Glasfaser.

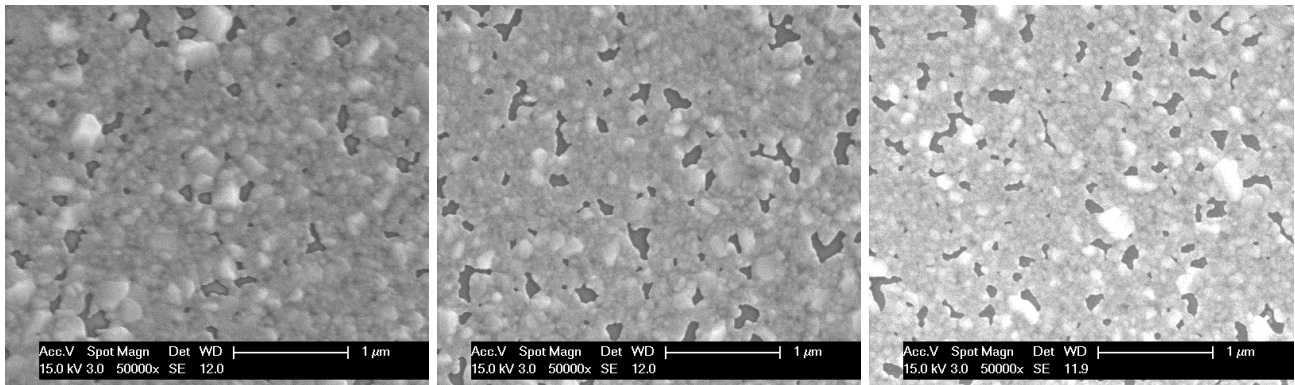


Abbildung 5.51: REM-Aufnahmen von 40 nm dicken Silberschichten, die bei unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit aufgebracht wurden. V. l. n. r.: Ohne Rotation (einseitig), 0,5 U/min, 4,5 U/min. In allen Fällen wurde eine frisch gezogene Glasfaser als Substrat verwendet.

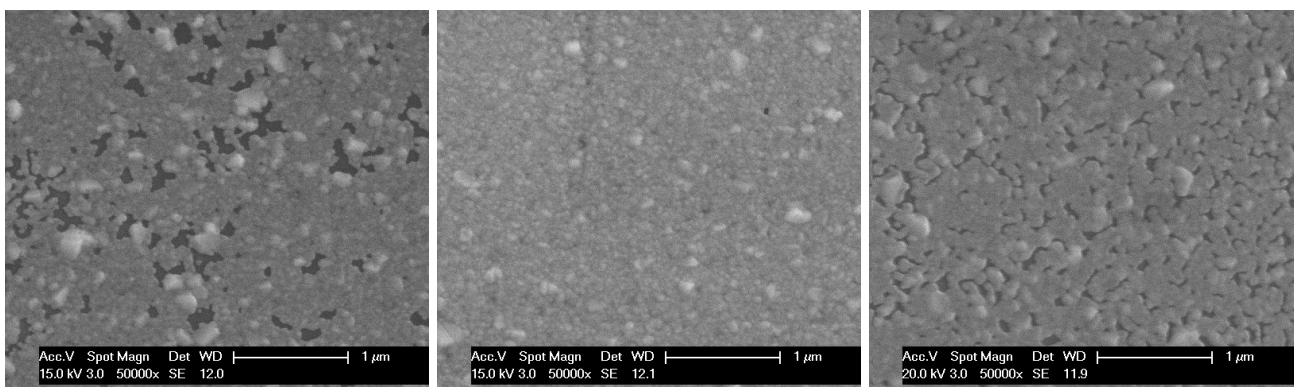


Abbildung 5.52: REM-Aufnahmen von 40 nm dicken Silberschichten auf PEDOT:PSS beschichteten Glasfasern, aufgebracht bei unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit. V. l. n. r.: Ohne Rotation (einseitig), 0,5 U/min, 4,5 U/min. Durch die Kombination des PEDOT:PSS mit der langsamen Rotation konnte eine homogene Silberschicht ohne Löcher realisiert werden.

Das beschriebene Verhalten ändert sich, wenn die Glasfaser vorher mit PEDOT:PSS beschichtet wurde. Dann hat die Rotationsgeschwindigkeit während der Beschichtung einen direkten Einfluss auf die Schichtstruktur, wie in Abbildung 5.52 gezeigt ist. Bei Verwendung einer langsamen Rotationsgeschwindigkeit von 0,5 U/min ist es möglich, eine geschlossene Silberschicht ohne Löcher zu realisieren. Bei nicht rotierten und mit 4,5 U/min rotierten Fasern ist zwar auch eine Strukturänderung zu erkennen, aber in beiden Fällen haben die Schichten weiterhin Löcher.

Dass die Verwendung von PEDOT:PSS als Haftvermittler für eine homogene Schichtbildung nötig ist, zeigt, dass die Adhäsion des Metalls auf dem unbehandelten Glassubstrat gering ist und damit Inselwachstum gefördert wird [138, 139]. Außerdem ist von flachen Substraten bekannt, dass die Struktur einer Schicht aufgrund sogenannter Selbstabschattung, direkt vom Auftreffwinkel des Materials auf die Oberfläche beeinflusst wird [140]. Hierdurch können neben einer gezielten Porosität auch unterschiedliche Eigenschaften, wie z.B. Doppelbrechung oder eine anisotrope Leitfähigkeit, bei schrägem oder streifendem Einfall erzeugt werden. Zusätzlich ist es möglich, durch gezielte Änderung des Einfallwinkels während der Beschichtung Einfluss auf diese Eigenschaften zu nehmen [141]. Bei Fasern ist der Auftreffwinkel bereits je nach Ort verschieden, wodurch für die Schichtbildung ein komplizierteres System entsteht. Dieses wird durch die Rotation der Substratoberfläche noch komplexer. Es ist daher gut denkbar, dass für ein solches System eine „ideale“ Rotationsgeschwindigkeit für eine homogene Schichtbildung existieren kann.

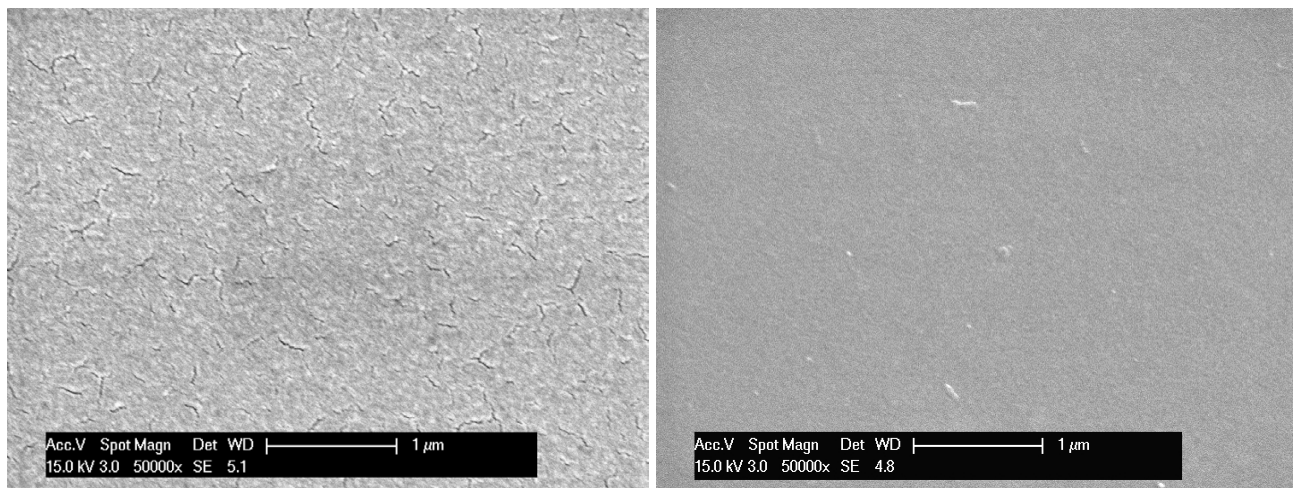


Abbildung 5.53: REM-Aufnahmen von Anode und Kathode nach Anpassung der Rotationsgeschwindigkeit. **Links:** Oberfläche der Anode aus 30 nm Gold, aufgebracht auf PEDOT:PSS und 20 nm Silber. Beide Metalle wurden mit 0,5 U/min aufgebracht. Die Anzahl und Größe der Risse in der Oberfläche ist bei diesen Parametern deutlich geringer als noch in Abbildung 5.49. Die Risse bilden keine durchgehende Struktur mehr. **Rechts:** Homogene Oberfläche der Kathode einer fertigen OLED, deren Kontakte mit den angepassten Parametern hergestellt wurden. Im Schichtaufbau der Kathode wurden LiF und Aluminium mit 4 U/min und Silber mit 2 U/min beschichtet.

Wird die gesamte Anode mit einer Faserrotation von 0,5 U/min auf PEDOT:PSS aufgebracht, kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der Risse, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.53 links gezeigt ist. Es sind zwar nach wie vor Risse in der Anode zu erkennen, jedoch sind diese deutlich kleiner und bilden keine zusammenhängende Rissstruktur mehr. Bei der Kathode war es möglich, die Bildung der Rissstruktur zu verhindern, indem eine Faserrotation von 2 U/min verwendet wurde (vgl. Abb. 5.53 rechts). Es wird davon ausgegangen, dass der unterschiedliche Untergrund, und damit eine veränderte Adhäsion, für die jeweils „optimalen“ Geschwindigkeiten verantwortlich ist. Unter Verwendung dieser Parameter war es schließlich möglich, funktionierende OLEDs aus kleinen Molekülen zu fertigen. Die zuvor festgestellten Kurzschlüsse werden daher hauptsächlich der rissigen Oberfläche der Anode zugeschrieben.

5.5.3 Realisierung funktionsfähiger Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen

Der Aufbau der OLEDs basierend auf kleinen Molekülen entsprach bis auf die organische Funktionsschicht der Struktur der SY-OLEDs. Wie schon bei den flachen Bauteilen wurde eine Doppellage aus α -NPD und Alq₃ verwendet. Die genauen Prozessparameter der Herstellung sind im Anhang A.4 zusammengefasst. Die verwendete Struktur und die Schichtdicken sind in Abbildung 5.54 zusammen mit einer Aufnahme der leuchtenden OLED gezeigt. Die Länge der OLED auf der Faser betrug wieder 1 mm. Da auch hier die Kathode zunächst etwas dicker ausgelegt wurde, war die Lichtemission sehr schwach. Die bläuliche Färbung der OLED im gezeigten Foto ist durch die lange Belichtungszeit bedingt. Der optische Eindruck und das in Abbildung 5.55 gezeigte Emissionsspektrum entsprechen aber dem typischen Grün der Alq₃-Emission.

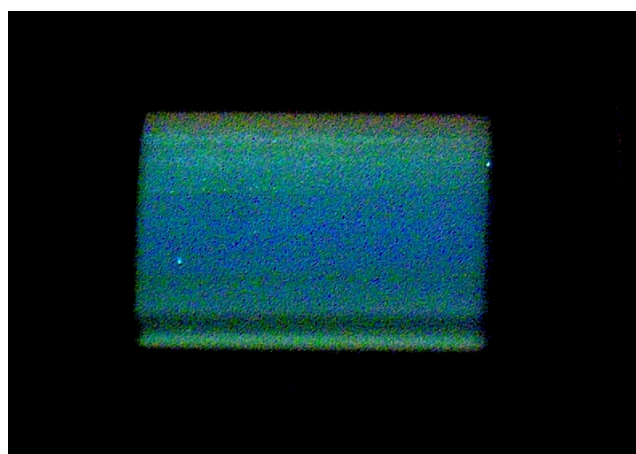
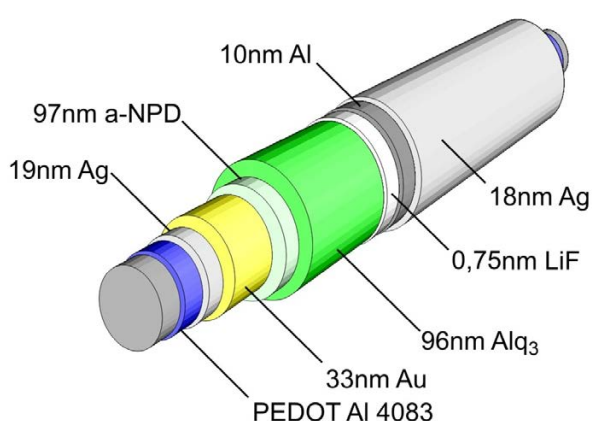


Abbildung 5.54: Links: Schematische Darstellung der Struktur der ersten OLEDs aus kleinen Molekülen. Rechts: Aufnahme der leuchtenden OLED während des Betriebs bei 30 V. Die bläuliche Verfärbung der eigentlich grünen Emission ist durch die lange Belichtungszeit bei der Aufnahme bedingt.

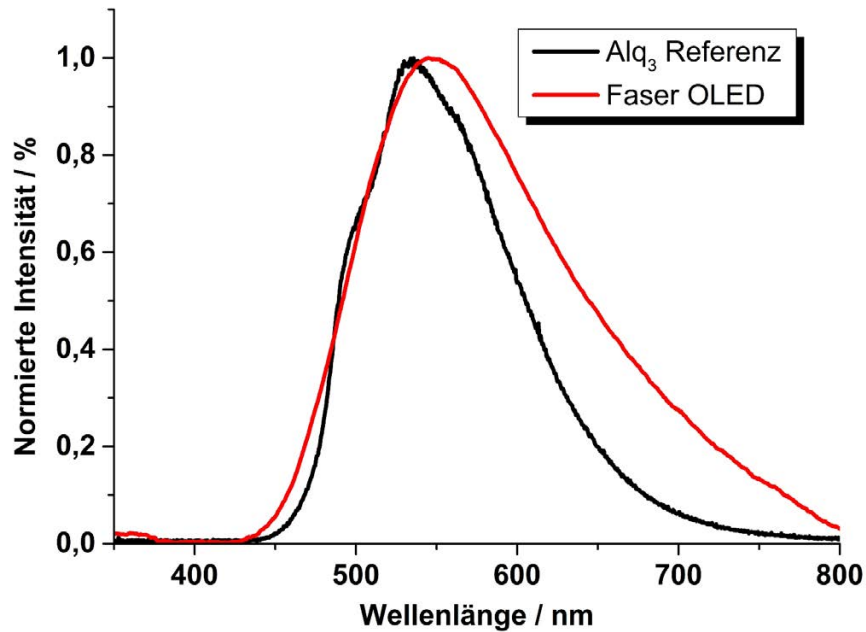


Abbildung 5.55: Normierte Emissionsspektren der α -NPD/Alq₃-OLEDs. Die Referenz wurde an einer flachen OLED durch das ITO-Substrat gemessen.

In Abbildung 5.56 sind fünf unmittelbar nacheinander aufgenommene Kennlinien einer der ersten α -NPD/Alq₃-OLEDs gezeigt. Das gemessene Bauteil wurde vor der sechsten Messung über Nacht in der Glovebox ruhen gelassen.

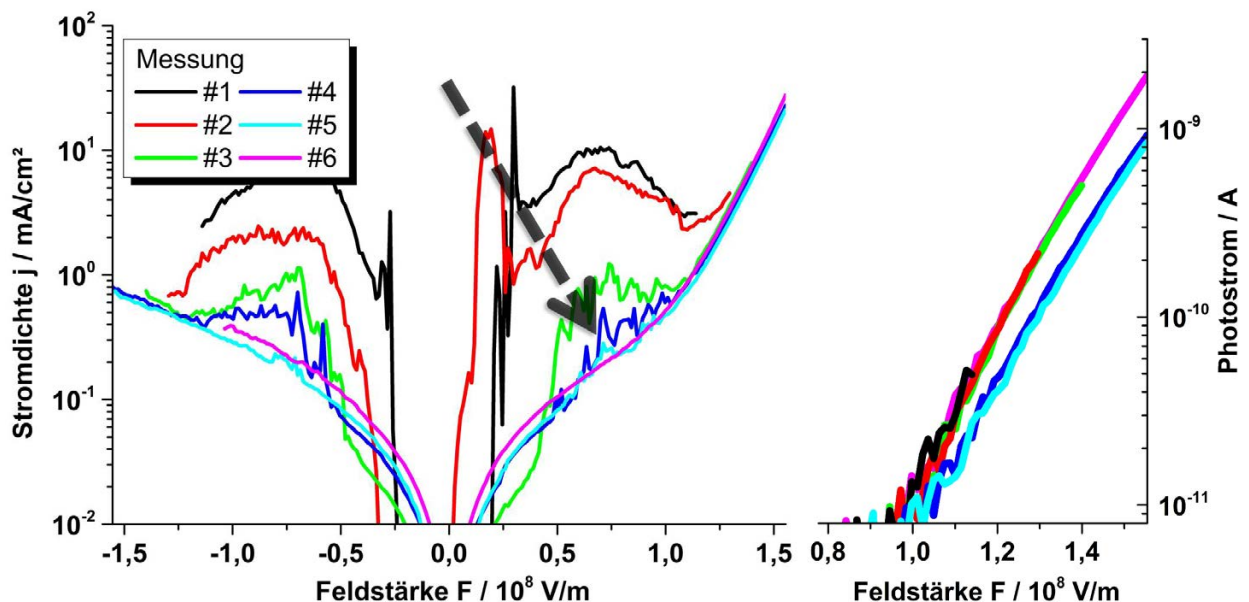


Abbildung 5.56: Kennlinien der ersten OLED aus kleinen Molekülen. Das zunächst anormale starke Schwanken im Verlauf der Stromdichte wird mit zunehmendem Betrieb reduziert (Pfeil). Gezeigt sind sechs nacheinander aufgenommene Kennlinien derselben Diode (#1 – #6). Die EQE ergibt sich zu 0,01 % und liegt damit bei nur einem Fünftel der flachen Referenz.

In den ersten Messungen ist im Bereich bis 10^8 V/m ein unstetiger Verlauf der Kennlinien zu erkennen, wie es ähnlich auch bei den flachen Referenzbauteilen in Kapitel 5.3 beschrieben, und als Hinweis auf eine raue Oberfläche der injizierenden Kontakte zurückgeführt wurde [110]. Es wird davon ausgegangen, dass Kanten an den verbleibenden Mikrorissen in der Anode die Ursache für diesen Verlauf sind. In den nachfolgenden Messungen reduziert sich dieser Effekt, bis er schließlich verschwindet. Bei diesem „Einbrennprozess“, so wird angenommen, führen Spannungsüberhöhungen an den Risskanten zur lokalen Überhitzung und damit zum Ausbrennen der kritischen Bereiche. Das Ergebnis sind mikroskopische Defekte in der OLED, die sich als dunkle, nicht leuchtende Bereiche (engl. dark spots) auf der sonst aktiven Fläche äußern [57].

Während die flache Referenz mit α -NPD und Alq_3 noch eine EQE von 0,05 % zeigte, liegt der Wert für diese ersten Faser-OLEDs nur noch bei 0,01 %. Um diese zu steigern und um eine ausreichende Intensität für eine winkelabhängige Emissionsmessung zu gewährleisten, wurde im nächsten Schritt versucht, die Lichtauskopplung zu erhöhen. Hierfür wurden OLEDs des gleichen Aufbaus, aber mit einer 30 nm dünneren Alq_3 -Schicht und einer 2 nm dünneren Al-Schicht hergestellt. Die genaue Struktur ist in Abbildung 5.57 zusammen mit der Aufnahme einer leuchtenden OLED gezeigt. Bereits das Foto verdeutlicht die höhere Lichtemission.

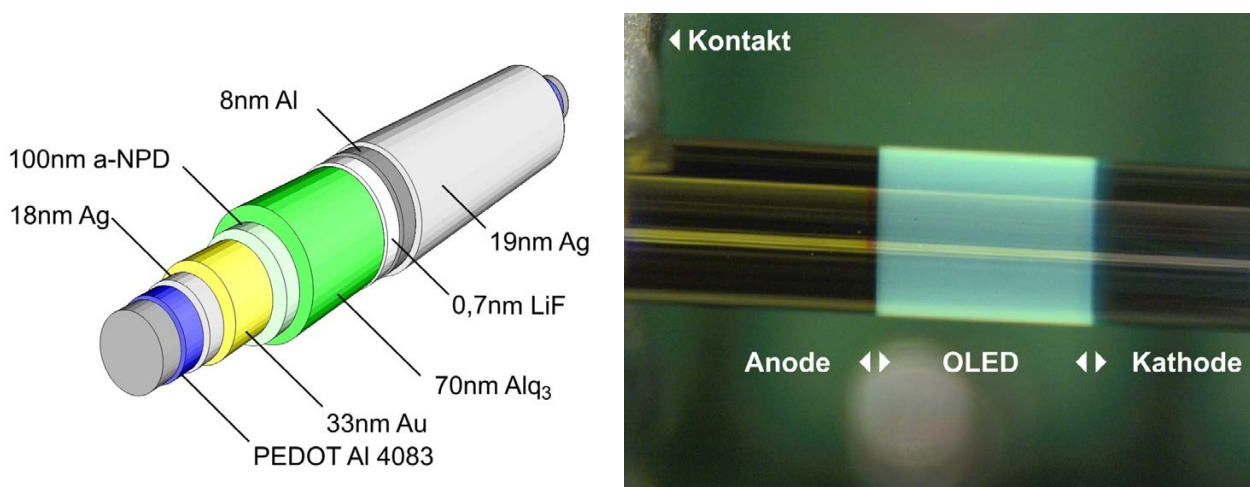


Abbildung 5.57: Links: Schematische Darstellung der Struktur der verbesserten OLEDs aus kleinen Molekülen, bei denen eine höhere Lichtemission durch Verwendung einer dünneren Aluminiumschicht in der Kathode erreicht wurde. Rechts: Aufnahme der leuchtenden OLED während des Betriebs bei 30 V. Die sichtbaren Streifen auf der Faser sind Reflexionen der Laborbeleuchtung.

Die elektrische Kennlinie der OLED ist in Abbildung 5.58 im Vergleich zu denen der ersten Bauteile aufgetragen. In den Kennlinien ist wieder der zuvor beschriebene „Einbrenneffekt“ zu erkennen, jedoch in geringerem Ausmaß. Die Stromdichten haben einen vergleichbaren Verlauf. Bei den dünneren OLEDs ist die Stromdichte bei Feldstärken von $1,5 \times 10^8$ V/m von 19 mA/cm^2 auf 35 mA/cm^2 und damit auf etwa das Doppelte angestiegen.

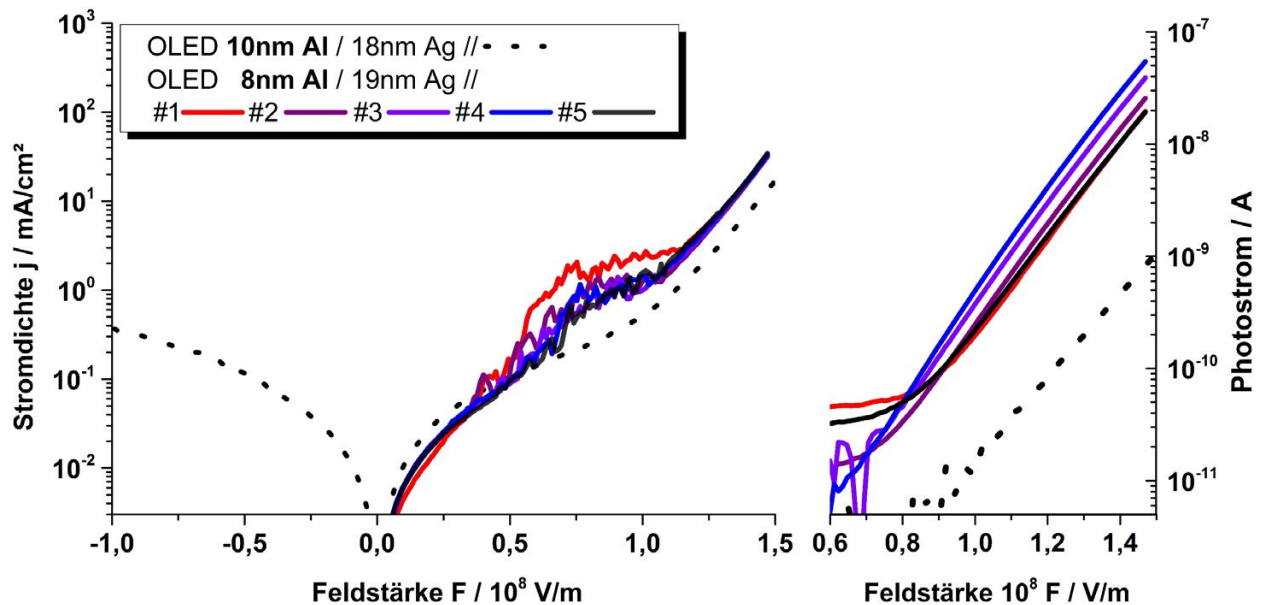


Abbildung 5.58: Kennlinien der OLED aus kleinen Molekülen mit dünnerer Kathode (—) im Vergleich zum vorangegangenen Bauteil (---). Die fünf nacheinander aufgenommenen Kennlinien derselben Diode (#1 - #5) zeigen wieder das bekannte Einbrennen. Die Lichtemission wurde mit zwei Photodioden unterschiedlicher Hersteller gemessen werden. Das Ergebnis ist aber aufgrund der baugleichen Photodioden vergleichbar.

Aufgrund eines Defekts an der Ulbrichtkugel war es bei diesen Bauteilen nicht möglich, die Lichtemission mit einer kalibrierten Diode aufzuzeichnen, um damit die genaue EQE zu berechnen. Für die Aufzeichnung des Photostroms wurde aber eine baugleiche Photodiode (BPW 34) der Firma *Osram* verwendet. Deshalb kann dieser für eine Abschätzung als etwa vergleichbar angesehen werden. Gleichzeitig zu einer Verdoppelung der Stromdichte nimmt der Photostrom um das ca. 20-fache zu. Hierbei ist zu beachten, dass die Photodiode, anders als in der Ulbrichtkugel, nur eine Richtung und nicht die gesamte Emission misst. Eine konservative Abschätzung legt dennoch eine Steigerung der EQE um das Fünf- bis Zehnfache nahe, was mit dem Wert der flachen Referenz von 0,05 % vergleichbar ist.

Durch die höhere Lichtintensität konnte an diesen Bauteilen die winkelabhängige Emission untersucht werden. In Abbildung 5.59 ist das Ergebnis der winkelabhängigen Messung der Lichtemission aufgetragen. Es zeigt die gleichmäßige Emission der OLED in alle Richtungen. Dabei ist zu beachten, dass eine leichte Verschiebung in Richtung 30° zu erkennen ist, welche jedoch auf eine nicht exakt zentrische Positionierung der Faser im Messaufbau zurückgeführt werden konnte. Die plötzlichen Abfälle im Verlauf des Photostroms der Dioden werden auf Kontaktfehler bei deren Rotation zurückgeführt. Dies wird durch den stetigen Signalverlauf der jeweils anderen Dioden korrigiert.

Die Messung zeigt, dass die Fertigung rotationssymmetrischer OLEDs auf Fasersubstraten erreicht wurde und sie sowohl elektrisch als auch optisch charakterisiert werden konnten.

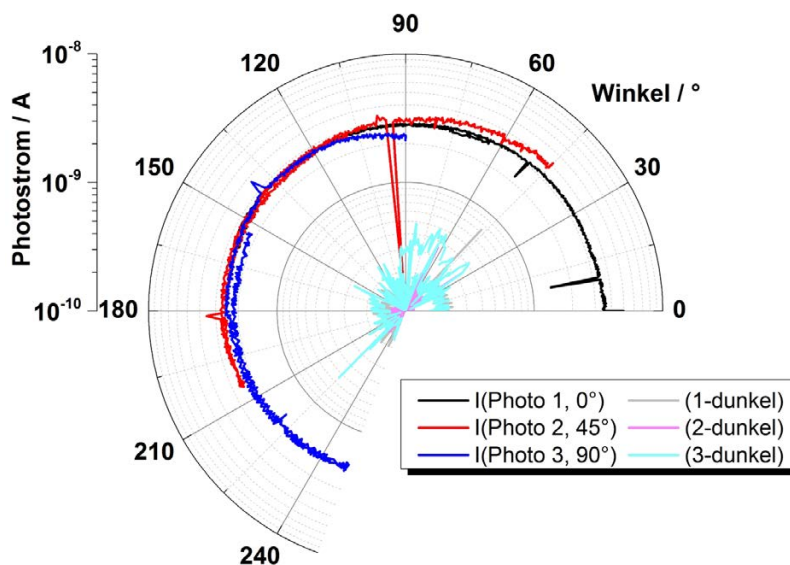


Abbildung 5.59: Homogene, winkelunabhängige Lichtemission einer niedermolekularen Faser-OLED. Wegen einer nicht exakten zentralen Position der Faser ist eine leichte Verschiebung in Richtung 30° zu erkennen.

5.5.4 Faser-OLEDs aus kleinen Molekülen auf flexiblen Fasern

Im nächsten Schritt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass mit den vorher gewonnenen Erkenntnissen eine Realisierung von OLEDs auf flexiblen, mit Polymer ummantelten Fasern möglich ist.

Die ersten flexiblen Faser-OLEDs wurden auf thermisch geglätteten HCS-Fasern mit einem Durchmesser von 1040 μm (HCS 37 Low OH600) hergestellt. Die Glättung wurde, wie in Kapitel 5.1.4 beschrieben, durchgeführt. Der Aufbau und die Struktur der Bauteile entsprachen den zuvor erfolgreich getesteten OLEDs mit kleinen Molekülen. Einzige Veränderung war, dass auf die erste Schicht aus PEDOT:PSS verzichtet wurde, da eine homogene Beschichtung aufgrund einer nicht ausreichenden Benetzung der ETFE-Oberfläche unmöglich war (vgl. Kapitel 5.1.4). Dennoch konnte bei Beibehaltung der Rotationsgeschwindigkeiten die gleiche Homogenität der aufgedampften Elektroden auf dem geglätteten ETFE erreicht werden. Die OLED-Struktur wurde schließlich von einer Bauteillänge von 1 mm auf 5 mm erweitert und diese auf dünneren HCS-Fasern mit einem Durchmesser von nur 500 μm (HCS 37 Low OH200) hergestellt. Um hierbei immer noch eine gleichmäßige Spannungsverteilung in der Kathode zu erhalten, wurde die Dicke der Ag-Schicht erhöht. Gleichzeitig wurde die Dicke der Halbleiterschicht weiter in Richtung der Parameter flacher OLEDs um 30 nm der α -NPD Schicht reduziert. Die Struktur der beiden flexiblen OLEDs ist schematisch in Abbildung 5.60 zusammen mit einem Foto der leuchtenden 5 mm / 500 μm OLED dargestellt.

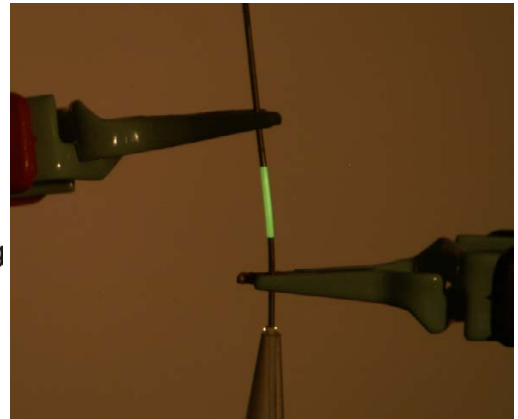
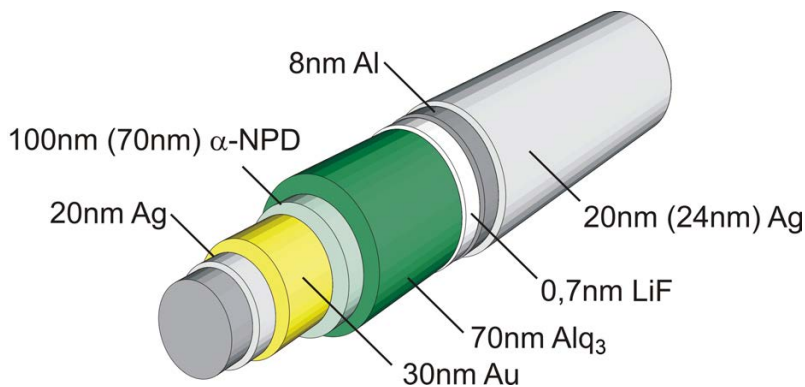


Abbildung 5.60: Schematische Darstellung der auf flexiblen Fasern verwendeten OLED-Struktur und Aufnahme der leuchtenden 5 mm OLED auf einer 500 µm HCS-Faser während des Betriebs bei 22 V. Die angegebenen Schichtdicken wurden bei der 1 mm (5 mm) langen OLED auf einer 1040 µm (500 µm) dicken, mit ETFE ummantelten HCS-Faser verwendet.

Die elektrischen Kennlinien der flexiblen OLEDs sind in Abbildung 5.61 zusammen mit Aufnahmen der leuchtenden, gebogenen Bauteile gezeigt. Der unstetige Verlauf der Kennlinie bei mittleren Feldern weist wieder auf eine Reistrauheit der Anodenoberfläche hin. Ob diese hierbei durch die Reistrauheit der ETFE-Oberfläche mitbeeinflusst wird, konnte nicht geklärt werden. Wie auf den Fotos zu sehen ist, bleiben die OLEDs nach und auch während der mechanischen Belastung durch Biegung auf einen Biegeradius von 10 mm funktionsfähig.

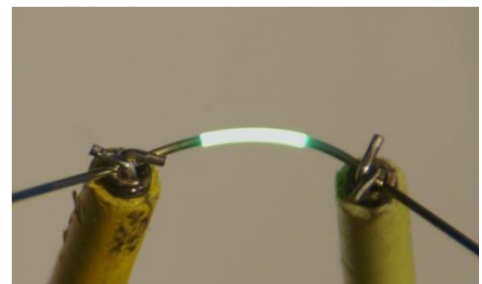
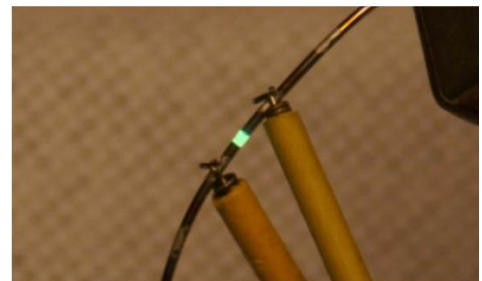
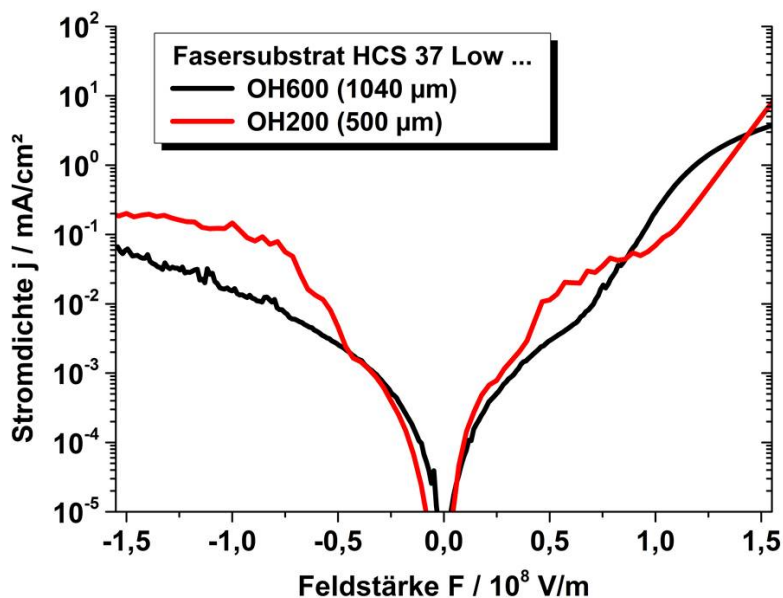


Abbildung 5.61: Elektrische Kennlinien und Fotos der bei 40 V betriebenen, leuchtenden flexiblen OLEDs. Als Substrat wurde eine Glasfaser mit geglättetem ETFE-Puffermantel verwendet. Die OLED bleibt auch bei Biegeradien von 10 mm funktionsfähig.

Ein wiederholtes Biegen der Bauteile auf einen Radius von 10 mm führt jedoch spätestens bei der zehnten Wiederholung zu lokalen Ausfällen der Diode. In Abbildung 5.62 ist eine Langzeitbelichtung einer gebogenen OLED gezeigt, welche im ausgeschalteten Zustand fünfmal auf einen Radius von 10 mm gebogen wurde. Die helleren Stellen auf der Diodenfläche zeigen das lokale Durchbrennen des Bauteils, das anschließend nicht mehr funktionsfähig war. Eine genauere Untersuchung der mechanischen Stabilität konnte in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Das Versagen durch lokales Durchbrennen entspricht dem Ausfall aufgrund der zu rauen (rissigen) Anode (vgl. Kapitel 5.5.2). Es wird daher vermutet, dass eine Rissbildung in den Kontakten, ausgelöst durch die mechanische Belastung beim Biegen, für den Ausfall verantwortlich ist. Denkbar ist ein Fortschritt der Mikrorisse, die auch in der optimierten Anode noch vorhanden sind (vgl. Abbildung 5.53).

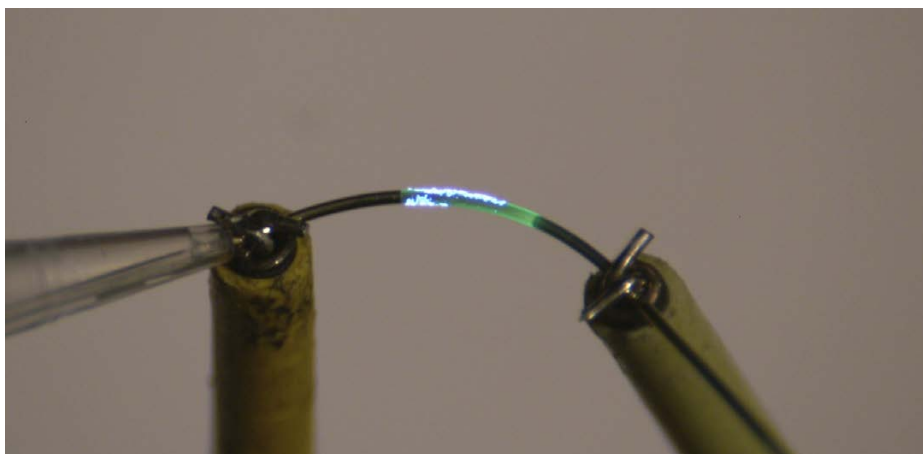


Abbildung 5.62: Mit Langzeitbelichtung über 30 s aufgenommenes Foto des Betriebs einer OLED nach 5-maligem Biegen auf einen Radius von 10 mm. Die hellen Bereiche zeigen das lokale Durchbrennen der Diode, die anschließend nicht mehr funktionsfähig war.

5.5.5 Zusammenfassung: Faser-OLEDs

Die ersten Faser-OLEDs wurden mit dem polymeren Halbleiter Superyellow realisiert, um eine mögliche geringe Rauheit des Substrates zunächst vernachlässigen zu können. Für die Anwendung der gleichen Schichtstruktur mit niedermolekularen Halbleitern zeigte sich die Anodenoberfläche aufgrund von Rissen in der Goldschicht als zu rau. Durch Anpassen der Rotationsgeschwindigkeit beim Aufdampfen der Metallschichten konnte die Rauheit ausreichend reduziert werden, so dass Faser-OLEDs aus α -NPD und Alq₃ gefertigt werden konnten. In der elektrischen und optischen Charakterisierung der Bauteile wurden mit flachen OLEDs vergleichbare Effizienzen gemessen und die winkelunabhängige homogene Lichtemission der Faser-OLEDs nachgewiesen. Auf flexiblen Fasersubstraten gefertigte OLEDs konnten auch im gebogenen Zustand zuverlässig betrieben werden. Eine mehrfache mechanische Belastung durch Biegen führte jedoch schnell zum Versagen der Bauteile.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden faserbasierte organische Halbleiterbauteile, insbesondere deren Fertigung, untersucht. Diese sollen als Fernziel in Textilien integriert werden können. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Verwendung niedermolekularer Halbleiter (kleine Moleküle). Um reproduzierbare Beschichtungsprozesse zu gewährleisten, lag der Fokus der Arbeit auf der Entwicklung und Fertigung einer automatisierten Beschichtungsanlage für Fasersubstrate.

Das bei der Herstellung von organischen Halbleiterbauteilen verwendete Aufdampfen von Metallen und organischen Halbleitern im Vakuum ist ein gerichtetes Beschichtungsverfahren, das die Rotation der Fasern notwendig macht. Dazu wurde eine Rotationsbeschichtungsanlage entworfen, konstruiert und hergestellt, die neben der Rotation der zu beschichtenden Faser auch die Strukturierung der Faser mittels Schattenmasken und das in-situ Wechseln von bis zu acht Materialquellen erlaubt. Es konnte gezeigt werden, dass damit alle benötigten Materialschichten und Strukturen einer OLED realisiert werden konnten, ohne das Vakuum zu brechen. Ein Load-Lock-System mit Shuttle ermöglichte zudem den luftkontaktfreien Transport zu den Gloveboxen, in denen die gefertigten Bauteile charakterisiert wurden.

Ausgehend von bekannten Prozessparametern bei der Fertigung von flachen OLEDs und OFETs wurde in dieser Arbeit der Fertigungsprozess auf die zylinderförmige Geometrie des Substrates übertragen. Hierbei wurden nötige Prozessanpassungen und Veränderungen der Prozessparameter vorgenommen, um auftretende Probleme zu beseitigen und Lösungsansätze bei der Handhabung von Fasersubstraten sowie der Charakterisierung faserförmiger Bauteile zu schaffen. Alle Versuche wurden dabei in Hinblick auf eine textile Anwendung unter Verwendung kommerzieller Fasern und auf die Erzielung einer möglichst guten Reproduzierbarkeit ausgerichtet.

Um die Dreidimensionalität der Oberfläche der Fasersubstrate zu berücksichtigen, musste die Handhabung, sowie die Vorbereitung von Proben angepasst werden. Anders als bei den üblichen flachen Substraten, deren Rückseite eine einfache Lagerung ermöglicht, muss bei Fasersubstraten ein Aufliegen oder ein mechanischer Kontakt zur Faseroberfläche verhindert werden. Bei der normalen Herstellung und dem Transport der Fasern auf Spulen wird dies nicht beachtet. Deshalb ist eine Verwendung kommerzieller textiler oder optischer Fasern nicht sinnvoll, da diese immer verkratzte Oberflächen aufweisen. Es zeigte sich, dass durch die bis zu mehreren Mikrometern tiefen Kratzer die nanometerdicken aktiven Schichten der organischen Halbleiterbauteile unterbrochen werden. Dieses führt zum schnellen oder sofortigen Versagen der Bauteile. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Methode entwickelt, um den verkratzten Polymermantel optischer Fasern durch eine thermische Behandlung ausreichend zu glätten. Zusätzlich wurden Ansätze erarbeitet, mit denen die Oberflächenrauheit von Fasern durch eine

mehrfache Beschichtung mit Polymerlösung bis auf eine Rauheit von weniger als 1 nm reduziert werden kann. Um den Einfluss der Oberflächenrauheit und verbleibender Kratzer gut beurteilen zu können, wurden OLEDs als Standardbauteil für weitere Untersuchungen gewählt, da sie im Vergleich mit OFETs oder Solarzellen den höchsten Anspruch an die Oberflächengüte aufweisen.

Entsprechend der verfügbaren Materialien wurde die von flachen OLEDs bekannte Schichtstruktur für die Anwendung in Faser-OLEDs angepasst. Die in flachen Dioden verwendete Anode aus ITO wurde dabei durch eine Doppelschicht aus Silber und Gold substituiert. Die Kathode aus LiF und Aluminium wurde für die Lichtemission sehr dünn und damit semitransparent ausgelegt. Um dabei dennoch eine ausreichende Leitfähigkeit zu erreichen, wurde die Kathode zusätzlich um eine Silberschicht ergänzt. Mit der angepassten Schichtstruktur konnten Faser-OLEDs mit dem polymeren Halbleiter Superyellow, einem PPV-Derivat, gefertigt und charakterisiert werden.

Es zeigte sich, dass bei der Verwendung niedermolekularer Halbleiter zusätzlich die Rotationsgeschwindigkeit der Fasersubstrate während der Beschichtung kontrolliert werden muss. Bei zu hohen Rotationsgeschwindigkeiten zeigen die Metallschichten der Anode eine hohe Rauheit mit rissiger Struktur, die zum sofortigen Versagen der Bauteile führt. Aufgrund dieser Erkenntnis gelang es, Faser-OLEDs mit einer Halbleiter-Doppelschicht aus α -NPD und Alq₃ zu realisieren. An diesen Bauteilen konnte eine rotationssymmetrisch homogene Lichtemission und eine mit flachen Bauteilen vergleichbare Effizienz nachgewiesen werden. Durch die Verwendung thermisch geglätteter Fasern mit polymerem Schutzmantel war es möglich, flexible Faser-OLEDs mit einer aktiven Länge von bis zu 5 mm zu fertigen. Diese blieben auch im gebogenen Zustand funktionsfähig. Mehrfache mechanische Biegung führte aber zum schnellen Versagen der Faser-OLEDs, was eine Integration in Textilien zur Zeit auf jeden Fall ausschließt.

Der Versuch, OLEDs mit dem quervernetzten Polymer Parylen C zu verkapseln, zeigte, dass entsprechende Bauteile in dem zur Verfügung stehenden Beschichtungssystem nicht ausreichend gegen den Kontakt mit Sauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit geschützt werden konnten. Kurz nach der Beschichtung wurden Effizienzverluste von über 50 % gefunden.

Neben der Herstellung von OLEDs wurden erste Schritte zur Fertigung von OFETs unternommen. Dabei wurde Parylen C als mögliches Dielektrikum u. a. in Fasergeometrie getestet und die benötigte Schichtdicke für eine ausreichende elektrische Isolierung bestimmt. Zusätzlich wurde die Abbildungsgenauigkeit der Beschichtungsanlage bei der Strukturierung von Transistorkanälen auf Fasern untersucht. Hierbei wurde ein Konzept für Helixkontakte entwickelt, mit dem die Kanalbreite eines Faser-OFETs, ähnlich einer Interdigitalstruktur, beliebig erhöht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Cherenack and L. van Pieterse, *Journal of Applied Physics* **112**, 091301 (2012).
- [2] S. Janietz, B. Gruber, S. Schattauer, and K. Schulze, *Advances in Science and Technology* **80**, 14 (2013).
- [3] B. O'Connor, K. H. An, Y. Zhao, K. P. Pipe, and M. Shtein, *Advanced Materials* **19**, 3897 (2007).
- [4] H. Yang, C. R. Lightner, and L. Dong, *ACS nano* **6**, 622 (2011).
- [5] J. B. Lee and V. Subramanian, in *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM'03 Technical Digest. IEEE International* (IEEE, 2003), pp. 8.3. 1–8.3. 4.
- [6] J. B. Lee and V. Subramanian, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **52**, 269 (2005).
- [7] A. Bonfiglio, D. De Rossi, T. Kirstein, I. R. Locher, F. Mameli, R. Paradiso, and G. Vozzi, *Information Technology in Biomedicine, IEEE Transactions on* **9**, 319 (2005).
- [8] M. Maccioni, E. Orgiu, P. Cosseddu, S. Locci, and A. Bonfiglio, *Applied Physics Letters* **89**, 143515 (2006).
- [9] P. Cosseddu, G. Mattana, E. Orgiu, and A. Bonfiglio, *Applied Physics A* **95**, 49 (2009).
- [10] J. Jang, S. Nam, J. Hwang, J.-J. Park, J. Im, C. E. Park, and J. M. Kim, *Journal of Materials Chemistry* **22**, 1054 (2012).
- [11] M. Toivola, M. Ferenets, P. Lund, and A. Harlin, *Thin Solid Films* **517**, 2799 (2009).
- [12] M. R. Lee, R. D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C. J. Brabec, and R. A. Gaudiana, *Science* **324**, 232 (2009).
- [13] B. O'Connor, K. P. Pipe, and M. Shtein, *Applied Physics Letters* **92**, 193306 (2008).
- [14] J. Liu, M. A. Namboothiry, and D. L. Carroll, *Applied Physics Letters* **90**, 063501 (2007).
- [15] A. C. Bedeloglu, A. Demir, Y. Bozkurt, and N. S. Sariciftci, *Textile Research Journal* **80**, 1065 (2010).
- [16] M. Hamedi, R. Forchheimer, and O. Inganäs, *Nature Materials* **6**, 357 (2007).
- [17] K. H. Cherenack, T. Kinkeldei, C. Zysset, and G. Troster, *Electron Device Letters, IEEE* **31**, 740 (2010).

-
- [18] K. Cherenack, C. Zysset, T. Kinkeldei, N. Münzenrieder, and G. Tröster, *Advanced Materials* **22**, 5178 (2010).
- [19] S. Janietz, B. Gruber, and K. Schulze, *Textilintegrierte und textilbasierte LEDs und OLEDs, Entwicklung neuer Technologien zur Erzeugung textiler Flächen und Fäden mit hoher Leuchtdichte (Texoled): Abschlussbericht ; Berichtszeitraum: 01.03.2007 - 28.02.2010* (Fraunhofer IAP 2010).
- [20] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen* (Springer-Verlag GmbH, 2002), 5th ed.
- [21] Hering, Martin, and Stoher, *Physik für Ingenieure* (Springer-Verlag GmbH, 2004), 9th ed.
- [22] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörperphysikrper, Einführung in die Physik von π -Systemen* (Wiley-VCH, 2005).
- [23] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001), 3rd ed.
- [24] E. A. Silinsh and A. J. Jurgis, *Chemical Physics* **94**, 77 (1985).
- [25] H. Bässler, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **175**, 15 (1993).
- [26] A. Miller and E. Abrahams, *Physical Review* **120**, 745 (1960).
- [27] T. Holstein, *Annals of Physics* **8**, 343 (1959).
- [28] R. Marcus, *Annual Review of Physical Chemistry* **15**, 155 (1964).
- [29] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, *Physical Review B* **79**, 235206 (2009).
- [30] A. Mishchenko, N. Nagaosa, G. De Filippis, A. de Candia, and V. Cataudella, *arXiv preprint arXiv:1406.6486* (2014).
- [31] M. Giulianini, E. R. Waclawik, J. M. Bell, and N. Motta, *Journal of Applied Physics* **108**, 014512 (2010).
- [32] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, *Chemical Reviews* **107**, 926 (2007).
- [33] R. Kepler, P. Beeson, S. Jacobs, R. Anderson, M. Sinclair, V. Valencia, and P. Cahill, *Applied Physics Letters* **66**, 3618 (1995).
- [34] T. Kreouzis, D. Poplavskyy, S. Tuladhar, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, A. Campbell, and D. Bradley, *Physical Review B* **73**, 235201 (2006).
- [35] P. Blom, M. De Jong, and M. Van Munster, *Physical Review B* **55**, R656 (1997).

-
- [36] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, and T. Tsutsui, *Synthetic Metals* **111**, 331 (2000).
- [37] Z. Deng, S. Lee, D. Webb, Y. Chan, and W. Gambling, *Synthetic Metals* **107**, 107 (1999).
- [38] G. Ludwig and R. Watters, *Physical Review* **101**, 1699 (1956).
- [39] S. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-Interscience, 2007), 3rd ed.
- [40] Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, and G. G. Malliaras, *ChemPhysChem* **5**, 16 (2004).
- [41] J. C. Scott and G. G. Malliaras, *Chemical Physics Letters* **299**, 115 (1999).
- [42] O. Richardson, *Physical Review* **23**, 153 (1924).
- [43] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* pp. 173–181 (1928).
- [44] V. Arkhipov, U. Wolf, and H. Bässler, *Physical Review B* **59**, 7514 (1999).
- [45] S. Barth, U. Wolf, H. Bässler, P. Müller, H. Riel, H. Vestweber, P. Seidler, and W. Riess, *Physical Review B* **60**, 8791 (1999).
- [46] C. Tang and S. VanSlyke, *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987).
- [47] R. de Vries, S. van Mensfoort, R. Janssen, and R. Coehoorn, *Physical Review B* **81**, 125203 (2010).
- [48] N. Thejo Kalyani and S. Dhoble, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 2696 (2012).
- [49] J. A. Hagen, W. Li, A. Steckl, and J. Grote, *Applied Physics Letters* **88**, 171109 (2006).
- [50] W. Shockley, *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* **40**, 1365 (1952).
- [51] R. Schmechel, M. Ahles, and H. von Seggern, *Journal of Applied Physics* **98**, 084511 (2005).
- [52] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, and F. Stellacci, *Nature* **431**, 963 (2004).
- [53] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter* (Oxford University Press Inc., New York, 2003).
- [54] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [55] S. F. Lim, W. Wang, and S. J. Chua, *Materials Science and Engineering: B* **85**, 154 (2001).
- [56] H. Aziz and Z. D. Popovic, *Chemistry of Materials* **16**, 4522 (2004).

-
- [57] S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, and M. Kiskinova, *Organic Electronics* **8**, 37 (2007).
- [58] K. Yamashita, T. Mori, and T. Mizutani, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 740 (2001).
- [59] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik, *Applied Physics Letters* **86**, 223503 (2005).
- [60] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schöo, *Advanced Materials* **10**, 1340 (1998).
- [61] J. S. Swensen, C. Soci, and A. J. Heeger, *Applied Physics Letters* **87**, 253511 (2005).
- [62] H. Najafov, I. Biaggio, T.-K. Chuang, and M. K. Hatalis, *Physical Review B* **73**, 125202 (2006).
- [63] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. W. Samuel, *Organic Electronics* **14**, 1980 (2013).
- [64] I. Hill and A. Kahn, *Journal of Applied Physics* **86**, 4515 (1999).
- [65] N. Von Malm, J. Steiger, R. Schmechel, and H. Von Seggern, *Journal of Applied Physics* **89**, 5559 (2001).
- [66] W. Gao and A. Kahn, *Applied Physics Letters* **82**, 4815 (2003).
- [67] F. Zhang, Z. Xu, D. Zhao, S. Zhao, W. Jiang, G. Yuan, D. Song, Y. Wang, and X. Xu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 4485 (2007).
- [68] A. Farahzadi, P. Niyamakom, M. Beigmohamadi, N. Meyer, D. Keiper, M. Heuken, F. Ghase-mi, M. R. Tabar, T. Michely, and M. Wuttig, *EPL (Europhysics Letters)* **90**, 10008 (2010).
- [69] A. Gassmann, Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt (2010).
- [70] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **64**, 1 (2009).
- [71] M. Onoda, K. Tada, A. Zakhidov, and K. Yoshino, *Thin Solid Films* **331**, 76 (1998).
- [72] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* (CRC press, 2004).
- [73] L. Bergmann and C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik – 6. Festkörper*, vol. 6 (Walter de Gruyter, 2005).
- [74] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, *Journal of Applied Physics* **87**, 295 (2000).
- [75] T. Brown, R. Friend, I. Millard, D. Lacey, T. Butler, J. Burroughes, and F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* **93**, 6159 (2003).

-
- [76] *CLEVIOS™ - Advanced Materials for new Organic Solar Cell technologie*, Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG Conductive Polymers Division, Building B202, Chempark, D-51368 Leverkusen (2014).
- [77] *SCS Parylene Properties, description and data sheet from Specialty Coating Systems (SCS)* (2011), URL <http://scscoatings.com>.
- [78] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. de Leeuw, *Chemistry Of Materials* **16**, 4543 (2004).
- [79] M. Schidleja, Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt (2010).
- [80] P. Yimsiri and M. Mackley, *Chemical Engineering Science* **61**, 3496 (2006).
- [81] F. Smits, *Bell System Technical Journal* **37**, 711 (1958).
- [82] R. Trattnig, L. Pevzner, M. Jäger, R. Schlesinger, M. V. Nardi, G. Ligorio, C. Christodoulou, N. Koch, M. Baumgarten, and K. Müllen, *Advanced Functional Materials* **23**, 4897 (2013).
- [83] C. Jonda, A. Mayer, U. Stolz, A. Elschner, and A. Karbach, *Journal of Materials Science* **35**, 5645 (2000).
- [84] A. Hofer, *Stoffe - 1. Rohstoffe: Fasern, Garne und Effekte* (Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main, 2000), 8th ed.
- [85] T. Li, *Optical Fiber Communications: Fiber Fabrication*, vol. 1 (Elsevier, 1985).
- [86] *ELITEX® – conductive and textile processible thread made of polyamide with an envelope made from pure silver Technical Data Sheet*, imbut GmbH, Zeulenrodaer Straße 42, D-07973 Greiz (2013), URL <http://www.imbut.de>.
- [87] *SHIELDEX® – Silver plated polyamide yarns Technical Data Sheet*, Statex Produktions & Vertriebs GmbH, Kleiner Ort 11, D-28357 Bremen (2013), URL <http://www.statex.de>.
- [88] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, and S. Schlagowski, *Science* **282**, 916 (1998).
- [89] A. A. Zakhidov, J.-K. Lee, H. H. Fong, J. A. DeFranco, M. Chatzichristidi, P. G. Taylor, C. K. Ober, and G. G. Malliaras, *Advanced Materials* **20**, 3481 (2008).
- [90] S. Saito and T. Nakajima, *Journal of Applied Polymer Science* **2**, 93 (1959).
- [91] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M.-O. David, and J. Schultz, *Langmuir* **14**, 2929 (1998).
- [92] N. Moussaif and G. Groeninckx, *Polymer* **44**, 7899 (2003).
- [93] Z. Liu, Y. Song, Y. Shangguan, and Q. Zheng, *Journal of Materials Science* **42**, 2903 (2007).
- [94] S. Lee, J.-S. Park, and T. R. Lee, *Langmuir* **24**, 4817 (2008).

-
- [95] K.-L. Wang, W.-T. Liou, D.-J. Liaw, and S.-T. Huang, *Polymer* **49**, 1538 (2008).
- [96] R. Guo, D. F. Sanders, Z. P. Smith, B. D. Freeman, D. R. Paul, and J. E. McGrath, *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 6063 (2013).
- [97] A. C. Comer, C. P. Ribeiro, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, and D. S. Kalika, *Polymer* **54**, 891 (2013).
- [98] R. Hemmelmayer, *global envirotec MAGAZINE* (2006).
- [99] J. P. Bell and T. Murayama, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **7**, 1059 (1969).
- [100] H. W. Starkweather, P. Zoller, and G. A. Jones, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **21**, 295 (1983).
- [101] X.-F. Wang, *Chinese Journal of Polymer Science* **28**, 45 (2010).
- [102] T. Ariyama, T. Nakayama, and N. Inoue, *Journal of Polymer Science Part C-polymer Letters* **15**, 427 (1977).
- [103] L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong, and B. Hsiao, *Polymer* **48**, 3452 (2007).
- [104] F. Chavarria and D. Paul, *Polymer* **45**, 8501 (2004).
- [105] P. Cosseddu, A. Piras, and A. Bonfiglio, *Electron Devices, IEEE Transactions on* **58**, 3416 (2011).
- [106] P. Cosseddu, S. Lai, M. Barbaro, and A. Bonfiglio, *Applied Physics Letters* **100**, 093305 (2012).
- [107] S. Sabri, P. Levesque, C. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel, and T. Szkopek, *Applied Physics Letters* **95**, 242104 (2009).
- [108] Y. S. Yeh, W. J. James, and H. Yasuda, *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics* **28**, 545 (1990).
- [109] A. Kahouli, *Journal of Applied Physics* **112**, 064103 (2012).
- [110] V. A. Kolesnikov, V. I. Zolotarevsky, and A. V. Vannikov, *Physica Status Solidi A-applied Research* **200**, 388 (2003).
- [111] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Physical Review Letters* **91**, 157406 (2003).
- [112] M. Ahles, A. Hepp, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Applied Physics Letters* **84**, 428 (2004).

-
- [113] C. Siol, Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt (2012).
- [114] N. Benson, A. Gassmann, E. Mankel, T. Mayer, C. Melzer, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Journal of Applied Physics* **104**, 054505 (2008).
- [115] S. Jacobsen and D. Wells, *Micro-lithographic method and apparatus using three-dimensional mask* (2003), URL <http://www.google.com/patents/US6576406>.
- [116] L. Hung, C. Tang, and M. Mason, *Applied Physics Letters* **70**, 152 (1997).
- [117] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. Von Seggern, and M. Stößel, *Journal of Applied Physics* **89**, 420 (2001).
- [118] A. Gassmann, C. Melzer, and H. von Seggern, *Journal of Applied Physics* **105**, 084513 (2009).
- [119] Y. Jin, X. Ding, J. Reynaert, V. Arkhipov, G. Borghs, P. Heremans, and M. Van der Auweraer, *Organic Electronics* **5**, 271 (2004).
- [120] G. Hass and J. Waylonis, *JOSA* **51**, 719 (1961).
- [121] J. H. Kim and P. J. Moyer, *Optics Express* **14**, 6595 (2006).
- [122] P. Zhao, W. Su, R. Wang, X. Xu, and F. Zhang, *Physica E* **41**, 387 (2009).
- [123] N. G. Semaltianos and E. G. Wilson, *Thin Solid Films* **366**, 111 (2000).
- [124] C. A. Goss, D. H. Charych, and M. Majda, *Analytical Chemistry* **63**, 85 (1991).
- [125] G. H. Kim, J. Oh, Y. S. Yang, L.-M. Do, and K. S. Suh, *Polymer* **45**, 1879 (2004).
- [126] J. S. Lewis and M. S. Weaver, *Selected Topics in Quantum Electronics*, *IEEE Journal of* **10**, 45 (2004).
- [127] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, *Semiconductor Science and Technology* **26**, 034001 (2011).
- [128] P. Mandlik, J. Gartside, L. Han, I.-C. Cheng, S. Wagner, J. A. Silvernail, R.-Q. Ma, M. Hack, and J. J. Brown, *Applied Physics Letters* **92**, 103309 (2008).
- [129] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M.-K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. B. Sullivan, *Displays* **22**, 65 (2001).
- [130] *Webinar by Specialty Coating Systems (SCS): High Performance Conformal Coating for Advancing Technologies; Lonny Wolgemuth and Dr. Rakesh Kumar* (2010).
- [131] T.-N. Chen, D.-S. Wu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, Y.-P. Chen, and R.-H. Horng, *Plasma Processes and Polymers* **4**, 180 (2007).

-
- [132] N. Kim, W. J. Potscavage, B. Domercq, B. Kippelen, and S. Graham, *Applied Physics Letters* **94**, 163308 (2009).
- [133] H. Kim and K. Najafi, *Journal of Microelectromechanical Systems* **14**, 1347 (2005).
- [134] A. Ramachandran, M. Junk, K. P. Koch, and K. P. Hoffmann, *IEEE Transactions On Advanced Packaging* **30**, 712 (2007).
- [135] M. Miao, Y. Zhu, M. Ji, S. Ma, X. Sun, and Y. Jin, in *11th Electronics Packaging Technology Conference* (2009).
- [136] *DuPont™-Tefzel®ETFE - Fluoroplastic film; Technical Data Sheet* (2014).
- [137] A. Milne and A. Amirfazli, *Advances in Colloid and Interface Science* **170**, 48 (2012).
- [138] L. Ke, S. Lai, H. Liu, C. Peh, B. Wang, and J. Teng, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 1247 (2012).
- [139] J. Greene, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating*, 3rd Ed., Ed. PM Martin, ed.(Elsevier, 2010) pp. 554–620 (2010).
- [140] L. Abelmann and C. Lodder, *Thin Solid Films* **305**, 1 (1997).
- [141] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 3rd ed.(Elsevier, 2010) pp. 621–678 (2010).

Anhang

A Detaillierte Herstellungsparameter

A.1 Flache Dioden mit kleinen Molekülen

Herstellung: PEDOT:PSS (CLEVIOS™ P VP AI4083, Heraeus) wurde im Verhältnis 2:1 mit Isopropanol gemischt und mit Spincoating bei 2000 U/min (30 s) auf gereinigte ITO-Substrate aufgebracht (Trocknung 110°C, 5 min). Alle Schichten wurden mit einer Rate von ca. 2 Å/s (LiF: 0,2 Å/s) bei Drücken von 10^{-7} - 10^{-6} mbar aufgedampft.

A.2 Flache Dioden mit Superyellow

Herstellung: PEDOT:PSS (CLEVIOS™ P VP AI4083, Hareus) wurde im Verhältnis 2:1 mit Isopropanol gemischt und mit Spincoating bei 2000 U/min (30 s) auf gereinigte ITO-Substrate aufgebracht (Trocknung: 110°C, 5 min). SY wurde mittels Spincoating aufgebracht (Trocknung: 130°C, 5 min); Für 112 nm mit einer Konzentration von 7 mg/ml bei 2000 U/min (30 s), für 150 nm mit einer Konzentration von 9 mg/ml bei 3000 U/min (30 s). Alle Metalle wurden mit einer Rate von ca. 2 Å/s (LiF: 0,2 Å/s) bei Drücken von 10^{-7} - 10^{-6} mbar aufgedampft.

A.3 Faser-OLEDs mit Superyellow

Herstellung: PEDOT:PSS (CLEVIOS™ P VP AI4083, Heraeus) wurde mittels Dipcoating bei 80 mm/s auf die gereinigten Fasern aufgebracht (Trocknung: 110°C, 5 min im Vakuumofen). Nach Aufbringen der Anode aus 20 nm Ag und 50 nm Au wurde die folgende SY-Schicht aus einer Lösung in Toluol (9 mg/ml) analog zum PEDOT:PSS aufgebracht (Trocknung: 130°C, 5 min im Vakuumofen). Die Schichtdicke des SY wurde auf einer flachen Referenz zu 250 nm bestimmt. Die Kathode aus 0,7 nm LiF, 10 nm Al und 30 nm Ag wurde mit einem Überlapp von 1 mm zur Anode aufgebracht, so dass sich eine aktive Fläche von ca. 3 mm² ergibt. Alle Metalle wurden mit einer Rate von ca. 2 Å/s (LiF: 0,2 Å/s) bei Drücken von 10^{-6} - 10^{-5} mbar und mit einer Rotation von 4,5 U/min aufgedampft.

A.4 Faser-OLEDs mit kleinen Molekülen

Herstellung: PEDOT:PSS (CLEVIOS™ P VP AI4083, Heraeus) wurde mittels Dipcoating bei 80 mm/s auf die gereinigten Fasern aufgebracht (Trocknung: 110°C, 5 min im Vakuumofen). Alle

weiteren Schichten wurden im Vakuum aufgebracht. Da die Schichtdicken bei den OLEDs mit kleinen Molekülen variiert wurden, sind die genauen Schichtdicken in den Schemazeichnungen bei jedem Bauteil mit angegeben. Schichtfolge (Material & Rotation): Ag (0,5 U/min), Au (0,5 U/min), α -NPD (4 U/min), Alq₃ (4 U/min), LiF (4 U/min), Al (4 U/min) und Ag (2 U/min). Alle Metalle wurden mit einer Rate von ca. 2 Å/s (LiF: 0,2 Å/s) bei Drücken von 10⁻⁶ - 10⁻⁵ mbar aufgedampft.

Danksagung

Während sich diese Schrift dem Ende zu neigt, möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater **Prof. Dr. Heinz von Seggern** gilt mein besonderer Dank dafür, dass ich die Möglichkeit erhielt diese Arbeit bei ihm im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften durchzuführen.

Bei Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ensinger** möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Dr. Andrea Gassmann danke ich für die vielen Diskussionen sowie die Unterstützung und Mitorganisation im LUMOLED-Projekt und in der Arbeitsgruppe. Immer, wenn ich mit meinen Ideen nicht mehr weiter gekommen bin, konnte sie mich mit einem neuen Ansatz weiter bringen und ihr gilt ein zusätzlicher Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bernd Stoll, der die gesamte elektronische Ansteuerung der Rotationsanlage ausgelegt und gebaut hat, danke ich für die perfekte Zusammenarbeit, bei der ich viel gelernt habe. Ohne ihn wäre es schwer möglich gewesen, diese Anlage zu bedienen.

Ebenso gilt mein Dank allen **Projektpartnern** aus dem LUMOLED-Projekt, bei denen ich die für mich immer noch geheimnisvolle Welt der Textilien etwas besser kennen lernen durfte.

Für die vielen kleinen, aber unersetzbaren Hilfestellungen danke ich meinen Kollegen **Dan Walker, Eva Feldmeier, Paul Mundt, Oili Pekkola, Oliver Ottinger, Jörg Schütrumpf, Lorenz Kehrer** und **Elmar Kersting**. Wenn ich mal mehr als zwei Hände oder eine Gedankenstütze gebraucht habe, waren sie immer ansprechbar.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche und angenehme Atmosphäre während und neben meiner Arbeit, sowie für die vielen weiteren Kleinigkeiten, die hier keinen Platz finden, aber den Spaß bei der Arbeit ausgemacht haben.

Meiner Frau **Desirée** danke ich für den Rückhalt, den sie mir schon seit dem Studium gibt, und das Verständnis dafür, dass manche unwichtigen Sachen doch wichtig sind. Ihr danke ich auch für unsere Söhne **Janos** und **Fedor**, die mich durch die Freude am Begreifen der Welt immer wieder antreiben, um weiter zu forschen. Ohne euch drei wäre diese Arbeit wahrscheinlich nicht fertig geworden.

Zum Schluss geht ein großer Dank an meine **Familie** und **Freunde** für die Unterstützung während dieser Arbeit.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Tobias Michael Anander Walter Franz Fedor Könyves-Toth
Geburtsdatum	09.10.1983
Geburtsort	Seeheim-Jugenheim

Schulische Ausbildung

1990 - 1997	Freie Comenius Schule Darmstadt
1997 - 2003	Viktoriaschule Darmstadt (Gymnasium)

Zivildienst

2003 - 2004	Integrative Kindertagesstätte St. Elisabeth Darmstadt
-------------	---

Studium und Promotion

10/2004 - 10/2009	Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
04/2009 - 10/2009	Diplomarbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften zum Thema „Thermisch stimulierte Ströme in organischen Halbleiterbauteilen“
01/2010 - 04/2015	Doktorarbeit im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften zum Thema „Organische Halbleiterbauteile auf Fasersubstraten“

Berufserfahrung

09/2013 - 10/2014	Prozess Manager Dünnwafer-Fertigung bei IXYS Semiconductor GmbH
11/2014 - Heute	Ingenieur für Qualitätssicherung bei Fujitsu Electronics Europe GmbH

Veröffentlichungen

T. Könyves-Toth, A. Gassmann, H. von Seggern; The Challenge of Producing Fiber-Based Organic Electronic Devices., Materials 2014, 7, 5254-5267.

T. Könyves-Toth, A. Gassmann, H. von Seggern; Abschlussbericht zum Verbundprojekt LUMOLED (Förderkennzeichen BMBF 16SV4040.–Verbund-Nr. 01078466), Techn. Univ., FB Material- und Geowissenschaften, FG Elektronische Materialeigenschaften, 2013, *online verfügbar unter:*
<http://opac.tib.uni-hannover.de/DB=1/XMLPRS=N/PPN?PPN=772412693>

Konferenzen:

DPG Frühjahrstagung 2012, Berlin – Poster:

„Organic semiconductor devices in smart textiles: Challenges while approaching fibre shaped structures“

DPG Frühjahrstagung 2013, Regensburg – Vortrag:

„Organic semiconductor devices on fibre shaped structures for smart textile applications“

ISFOE 2013, Thessaloniki – Eingeladener Vortrag:

„Organic semiconductor devices on fiber shaped structures for smart textile applications“

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 21. April 2015

(Tobias Könyves-Toth)